

Fe-Cr-Al-pinnan hapettumisen simuloiminen semiklassisilla menetelmillä

Pro gradu -tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
2018
LuK Saku Hakamaa
Tarkastajat:
prof. Kalevi Kokko
FT Matti Ropo

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan ja tähtitieteen laitos

HAKAMAA, SAKU: Fe-Cr-Al-pinnan hapettumisen simuloiminen semiklassisilla menetelmillä

Pro gradu -tutkielma, 46 s.

Fysiikka

Toukokuu 2018

Rauta-kromi-alumiini- ruostumattoman teräksen ominaisuuksia voidaan muuttaa säätämällä seosaineiden suhteellisia konsentraatioita. Al-atomit muodostavat pinnalle oksidikerroksen ja Cr-atomit auttavat Al-atomien pääsyä pinnalle. Jotta ruostumattoman teräksen ominaisuuksia voitaisiin parantaa jatkossakin, pinnan kerroksissa tapahtuvien reaktioiden kulku tulisi ymmärtää paremmin. Pintaa analysoivat kokeelliset menetelmät ovat usein destruktiivisia, mikä saattaa rajoittaa niiden tarkkuutta ja käytännöllisyyttä. Tässä tutkielmassa esitetään aluksi tutkimuksessa yleisesti käytettyjä analysointimenetelmiä, joiden jälkeen käsitellään Python-ohjelmointikielellä tehtyä diskreettiä atomisimulaatiota, joka simuloi ruostumattoman teräspinnan hapettumista Monte Carlo -menetelmällä. Simulaation tavoite oli havainnollistaa pinnalla tapahtuvia prosesseja atomitarkkuudella. Ohjelmasta esitetään toimintaperiaate, tuloksia erilaisilla parametreilla sekä lopuksi parannusmahdollisuuksia jatkotutkimuksia varten.

Asiasanat: ruostumaton teräs, materiaalitiede, pintatiede, laskennallinen materiaalfysiikka, Monte Carlo -metodi, Python

Sisältö

Johdanto	1
1 Kokeelliset menetelmät	3
2 Laskennallinen menetelmä	9
2.1 Simulaation periaate	10
2.2 Ohjelman luokkien kuvaus	12
2.2.1 <code>sim_controller.py</code>	13
2.2.2 <code>SimController</code>	14
2.2.3 <code>AseSim</code>	17
2.2.4 <code>SajuhakDynamics</code>	19
2.2.5 <code>KokkoPotential</code>	20
2.2.6 <code>vis.py</code>	20
2.3 Satunnainen hapettuminen	20
2.4 Diffuusiovakiot	22
3 Tulokset ja parametrien vertailu	22
3.1 Satunnaisen hapettumisen vaikutus	27
3.2 Simulaation pituuden vaikutus	27
3.3 Simulaatiokopin koon vaikutus	29
3.4 Konsentraatioiden vaikutus	29
3.5 Fe-20Al	33
3.6 Potentiaalien vaikutus	33
3.6.1 Hapfiaffiniteetti	33
3.6.2 O-O-potentiaali	36
3.7 Kidevirheet hapen kerrostumisessa	36
4 Parannusmahdollisuuksia	39
5 Lopputulokset	44
Viitteet	45

Johdanto

Rauta-kromi-pohjaiset ruostumattomat teräkset ovat tärkeitä ja paljon tutkittuja materiaaleja, joiden ominaisuuksia hyödynnetään monilla teollisuuden aloilla. Seostamalla teräkseen muita metalleja siitä voidaan tehdä vastustuskykyistä korroosiolle tinkimättä teräksen lujuudesta. Valitsemalla seosaineet oikein voidaan korostaa tiettyjä ominaisuuksia, kuten vetolujuutta. Ruostumattoman teräksen käytön yleistyminen, spesifisemmät käyttökohteet, harvinaisten metallien käyttö sekä toleranssien pieneneminen rakentamisessa vaativat entistä parempaa suorituskkyä ruostumattoman teräksen seoksilta [1]. Erilaisten tutkimusmenetelmien kehittymisen myötä seosten koostumusta on voitu optimoida, kun seoksessa olevat kerrokset ja prosessit tunnetaan tarkemmin [2]. Pinnan rakenteen aikakehitystä ja pinnan koostumusta ennen hapettumista ei ole kuitenkaan tutkittu kovin laajasti [3].

Ruostumattoman teräksen korroosionvastustuskyky määräytyy sen pinnan ominaisuuksien mukaan. Rautaan seostetut muut metallit muodostavat seoksen pinnalle rautaoksidin sijaan passivoivan oksidikerroksen. Tämän takia tarvitaan menetelmiä pinnan rakenteen tutkimiseen, mutta pinnan kerroksien koostumusta ja paksuutta tutkittaessa joudutaan usein käyttämään destruktiivisia prosesseja. Yleinen tapa saada selville pinnan konsentraatioiden syvyysprofiili on käyttää pintaherkkää analysointimenetelmää, joka mittaa konsentraatiot vain ohuesta kerroksesta pinnasta, ja sitten poistaa pinnan kerroksia yksitellen [3]. Toinen vaihtoehto on ottaa pinnasta poikkileikkaus ja tarkastella sitä kohtisuorasta suunnasta [4]. Jos halutaan selvittää pinnan koostumuksen aikakehitys hapettumisen edetessä, joudutaan valmistamaan useita näytteitä, joille tehdään erimittainen käsittely [5].

Koska mittausmenetelmät ovat destruktiivisia, eli ne tuhoavat näytteen tai tutkimuksessa joudutaan käyttämään erillisiä näyte-eriä, samojen olosuhteiden uudelleen saavuttaminen on tärkeää. Destruktiivisilla menetelmillä saattaa myös olla muita tarkkuutta rajoittavia sivuvaikutuksia jos ne muuttavat pinnan rakennetta. Pinnan kerroksia tutkittaessa voi tapahtua selektiivistä sputterointia tai pelkistysreaktioita.

Epädestruktiivista syvyysprofilointia voidaan kuitenkin tehdä synkrotronisäteilyllä, jos fotoelektronien energiaa voidaan säätää bulk-herkälle alueelle asti, mutta synkrotronit ovat usein käytettävissä vain rajoitettuja aikoja. [6]

Terässeosten koostumuksen tarkempi optimointi vaatii yhä tarkempia analysointimenetelmiä, ja seuraava kehityssaskel tutkimuksessa voisi olla pinnan prosessien mallintaminen tietokoneella. Tietokoneiden suorituskyvyn kasvamisen myötä simulaatiot ovat tarkentuneet ja monia teoreettisia malleja voidaan soveltaa suuriin ja monimutkaisiin systeemeihin [2]. Kun hapettuminen simuloidaan, pinnan rakenteen aikakehitystä voidaan analysoida luontevasti. Myös alkuperäisen, hapettumattoman pinnan sijainti sekä pintaan siirtyvien atomien liikkuvuudet olisi mahdollista saada selville. Simuloinnilla voitaisiin tietää myös tarkemmin, onko hapettumisen prosessissa erilaisia vaiheita. Toisaalta myös yksinkertaisempi simulaatio voisi tuoda uuden näkökulman pinnan läheisyydessä tapahtuviin prosesseihin. Prosessit voitaisiin jakaa pienempiin osiin, joita tarkastellaan erikseen. Liian monimutkaisessa systeemissä on vaarana tehdä liikaa olettamuksia, jolloin simulaatio ei enää vastaa todellisuutta.

Tässä tutkielmassa esitetään Python-ohjelmointikielen Atomic Simulation Environment (ASE) -moduulilla toteutettu diskreetti Monte Carlo -simulaatio Fe-Cr-Al-pinnan hapettumisesta. Python on selkeä ja helppokäyttöinen ohjelmointikieli, joten sillä on käytännöllistä tehdä ohjelmien prototyyppejä. Python olisi kuitenkin sellaisenaan liian hidas raskaisiin laskutoimituksiin, mutta SciPy-yhteisön toteuttamat moduulit ovat parantaneet sen soveltuvuutta näihin tehtäviin [7].

Tutkielman simulaatioita varten on käytetty Turun Yliopiston Titan-klusterin laskentaresursseja.

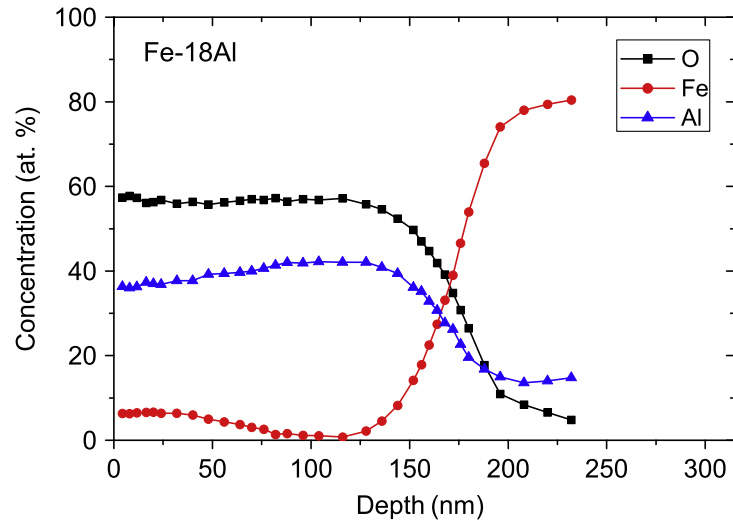
1 Kokeelliset menetelmät

Normaalisti teräksessä oleva rauta muodostaa kostean ilman kanssa vuorovaikuttaessaan rautaoksidia, joka voi kasvaa jopa kappaleen läpi. Metallin hapettuessa metalli-ionit siirtyvät bulkista ulospäin pintaan ja happi-ionit sisäänpäin bulkiin. Jos rautaan seostetaan muita metalleja, joilla on rautaa suurempi happiaffiniteetti, niiden atomit siirtyvät seoksen pintaan tehokkaammin ja muodostavat kyseistä metallioksidia rautaoksidin sijaan. Yleisesti käytettyjä seostettavia metalleja ovat kromi ja alumiini. Niiden muodostama oksidikerros on raudasta poiketen suojaava. Kromi toimii passivoivana elementtinä ja alumiini muodostaa oksidia. [1]

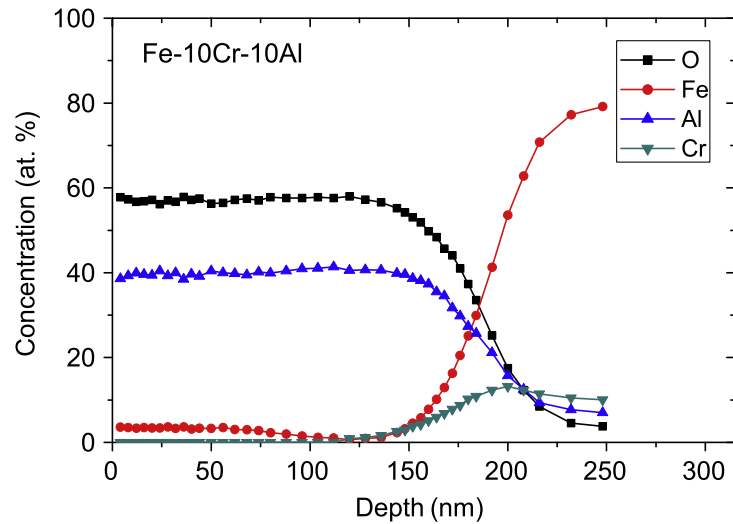
Turun yliopiston fysiikan ja tähtitieteen laitoksessa on tutkittu ruostumatonta terästä yhteistyössä muiden yliopistojen kanssa [3]. Seoksia Fe-18Al ja Fe-10Cr-10Al hapetettiin 1000 °C ja 1 atm -olosuhteissa 5 min ja analysoitiin Augerelektronispektroskoopilla (AES) käyttämällä argon-sputterointia.

Tutkimuksessa käytetty AES on pintaherkkä mittalaite eli se mittaa alkuaineiden konsentraatiot ohuesta kerroksesta pinnasta. Kun mittaamisen jälkeen pintaa pommitetaan inerteillä atomeilla, kuten argonatomeilla, pommittaminen poistaa näytteen pinnasta ylimpiä kerroksia. Poistuvan kerroksen paksuus riippuu sputterointiatomien liike-energiasta ja sputterointiin käytetystä ajasta. Irronneiden atomien poistamisen jälkeen voidaan konsentraatiot mitata syvemmältä näytteestä ja näin saadaan konsentraatioiden syvyysprofiili.

Kuvassa 1 on AES-syvyysprofiili Fe-18Al-näytteestä. Profilissa nähdään n. 150 nm paksu alumiinioksidikerros, jossa raudan konsentraatio kasvaa hieman tyhjennysalueen pinnan puolella. Kuvassa 2 on syvyysprofiili Fe-10Cr-10Al-näytteestä. Fe-18Al-näytteeseen verrattuna pintaan tulee selkeämpi rautavapaa alue, jossa on pelkkää alumiinioksidia. Kromin lisääminen seokseen on edistänyt alumiinioksidin muodostumista, vaikka alumiinin määrää on vähennetty seoksessa. Tämä on ns. kolmannen alkuaineen vaikutus (third element effect). Seoksessa oleva kromi edistää alumiinin pääsyä pintaan hapettumaan. Tämän prosessin ansiosta seos muodostaa paksum-



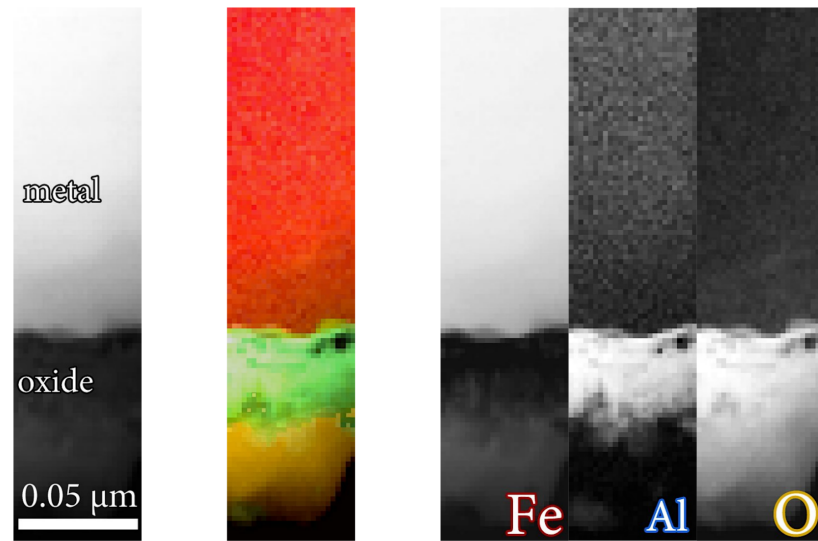
Kuva 1. AES-syvyysprofiili Fe-18Al-näytteen pinnasta. [3]



Kuva 2. AES-syvyysprofiili Fe-10Cr-10Al-näytteen pinnasta. [3]

man suojaavan oksidikerroksen kuin samalla määrällä ainoastaan alumiinia seostettu ruostumaton teräs [8]. Tämä parantaa terässeoksen kestävyyttä, koska liian suuri alumiinikonsentraatio tekee teräksestä hauraan [9].

Toinen destruktiivinen syvyysprofiilin analysointitapa on leikata näytteestä siivu ja tarkastella pinnan poikkileikkausta [4]. Kuvassa 3 on mitattu Fe-10Al-näytteen rakenne läpivalaisuelektronimikroskoopilla (transmission electron microscope, TEM). Näytteestä on leikattu ohut siivu ja sen läpi on ammuttu elektroneita, joiden mnettämän energian perusteella on voitu tunnistaa näytteen eri alkuaineet. Kuvassa

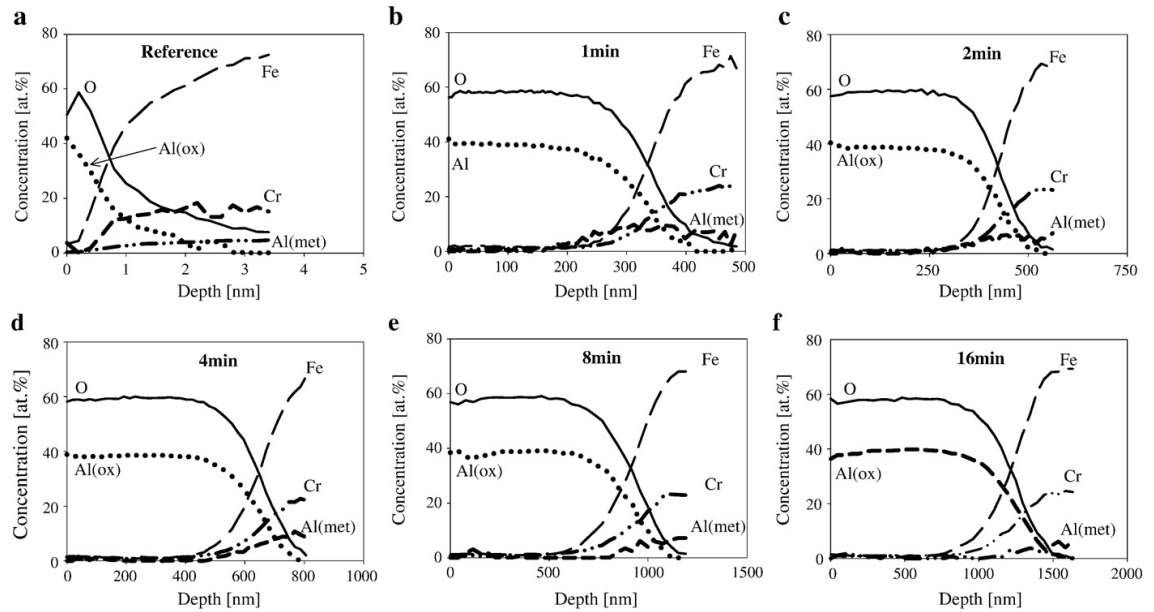


Kuva 3. TEM-kuva Fe-10Al-näytteestä. Näytteen pinta on kuvan alalaidassa. Keskellä on yhdistetty värikuva oikealla olevista komponenteista. [4]

havaitaan bulkissa oleva rauta ja pinnalla oleva alumiinioksidi eri kerroksissa, mutta AlO-kerroksen päällä Fe-konsentraatio kasvaa kuitenkin hieman. Tämä johtuu siitä, että seoksesta puuttuu Cr ja kolmannen alkuaineen vaikutus. Al tarvitsisi suuremman konsentraation tässä näytteessä jotta se muodostaisi suojaavan kerroksen.

Hapettumisprosesseista täytyy selvittää myös niiden aikakehitys. Tällaista tutkimusta voidaan tehdä valmistamalla useita samanlaisia näytteitä ja käsittelemällä niitä eri pituisia ajanjaksoja [5]. Kuvassa 4 on mitattu syvyysprofiili useasta eri näytteestä. Näytteenä oli kaupallinen Fe-21Cr-5Al-seos (Kanthal AF). Kuvantaminen on tehty sputtertoimalla scanning Auger microprobesta. Näytteitä on lämmitetty uunissa 1000 °C lämpötilassa 1 min, 2 min, 4 min, 8 min ja 16 min. Käsittelyn jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä laboratorioilmassa. Käsittelemättömänkin näytteen pintaan muodostui alumiinioksidikerros, mutta se oli erittäin ohut. Käsittelyn aikana puhdas alumiinioksidikerros näyttää kasvavan tasaisesti. Samalla kun oksidikerroksesta tulee paksumpi, myös bulk-oksidi-siirtymäalue laajenee. Kauimmin kestäneen käsittelyn jälkeen oksidikerroksen paksuudeksi tuli yli mikrometri.

Turun yliopiston fysiikan ja tähtitieteen laitoksessa on lisäksi tutkittu Fe-Cr-seosten segregatioon, saostumiseen ja faasiseparaatioon liittyviä fyysisiä olosuh-



Kuva 4. Syvyysprofiili näytteistä, joita on hapetettu 1000 °C uunissa eri aikoja. [5]

teita sekä niiden mahdollisia ilmenemismuotoja [6]. Tavoitteena oli saada kokonaiskuva erilaisten parametrien vaikutuksesta pitkän kantaman ominaisuuksiin, ja sen takia tutkimuksessa yhdistettiin atomiskaalan ominaisuuksien tutkiminen *ab initio* -kokonaisenergiälaskelmilla, suuren skaalan bulk-ilmiöiden tutkiminen Monte Carlo -molekyyli-dynamiikan (MCMD) simulaatioilla sekä kinetiikan ja hapettumisen tutkiminen kokeellisella spektroskopiolla. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää Cr-diffuusiota ajava voima pinnan läheisyydessä sekä parantaa Fe-Cr-seosten ja Fe/Cr-kaksoiskerrosten segregaatian ymmärtämistä. Tutkimusmenetelmiä yhdistämällä pyrittiin saamaan kattava käsitys Fe-Cr-seoksen rakenteesta konsentraatioiden, lämpötilan ja ajan funktiona. Eri menetelmien tulokset tarkistettiin vertaamalla niitä toisiinsa ja kirjallisuuteen.

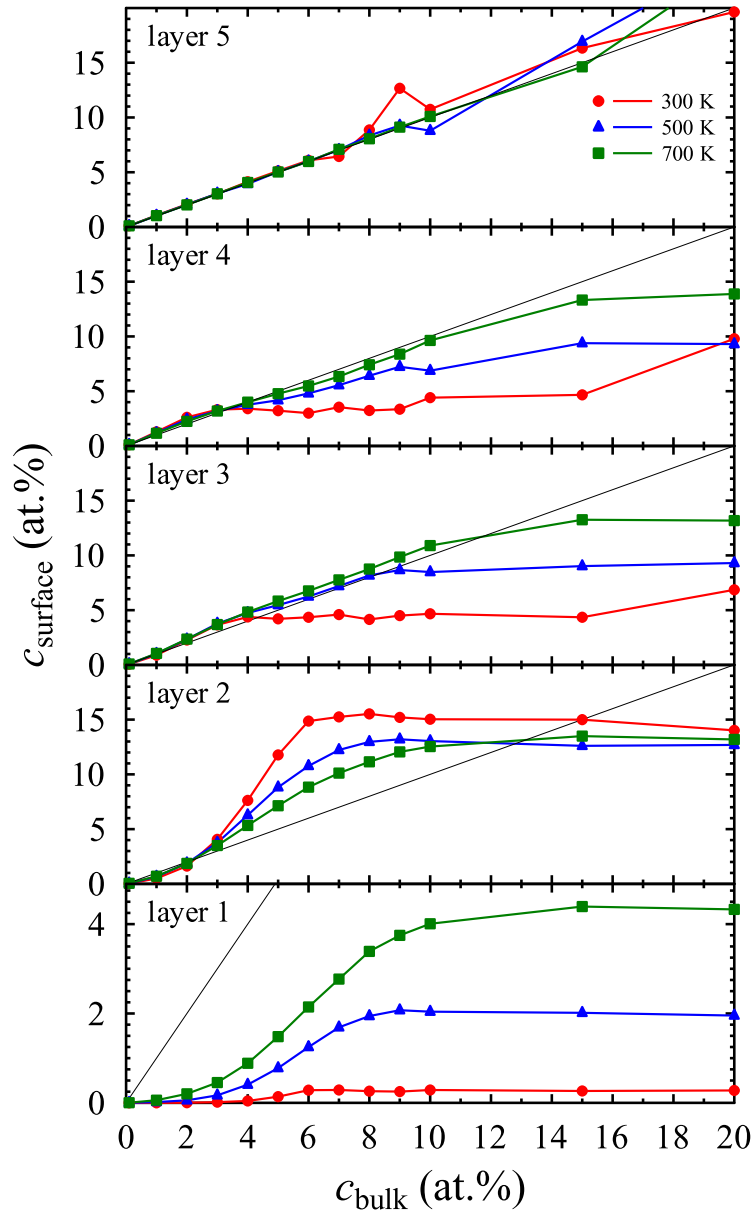
Monte Carlo -simulaatioilla tutkittiin Cr-segregaatiota ja saostumista Fe-Cr-seoksessa sekä Fe/Cr-kaksoiskerroksessa. Simulaatiossa käsiteltiin vain tasapainotilanteen simulaatiota, koska rakenne oli monikiteinen ja raerajoilla tapahtuva nopea difuusio olisi monimutkaistanut simulaatiota huomattavasti, jos se olisi ollut kineettinen. Simulaatiokoppi oli kuutio, jonka sivun pituus oli 86 Å, ja kopissa oli 54 000 hilapistettä. Kopissa oli periodiset reunaehdot sivusuuntiin ja avoin pinta ylä-

ja alasuuntaan. Simulaatioissa suoritettiin 80 000–120 000 vaihtoa ja simulaatioiden jälkeen syvyysprofiilit otettiin keskiarvona 40 000 viimeisen vaihdon ajalta. Atomien välisinä potentiaaleina käytettiin semiempiiristä kaksivöistä upotettua atomimallia (two-band embedded atom model, 2BEAM). Atomeita vaihdettaessa siirtymät suoritettiin lyhyillä paikallisilla molekyylidynaamisilla simulaatioilla.

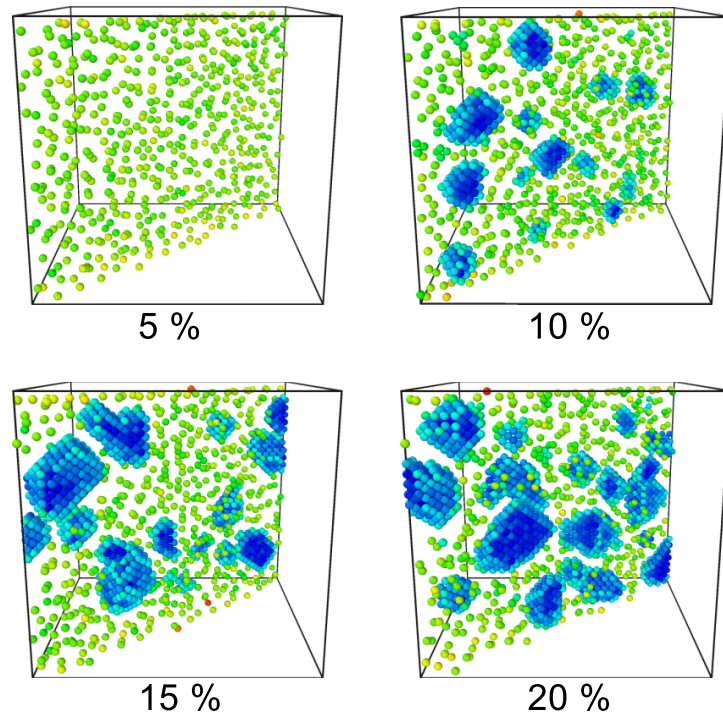
Kuvassa 5 on esitetty MCMD-simulaatioilla lasketut pinnan kerroksissa olevan Cr:n konsentraatiot c_{surface} bulkkiin seostetun Cr:n konsentraation c_{bulk} funktiona eri lämpötiloissa. Syvyysprofiilien perusteella pinta on Fe-rikas $c_{\text{bulk}} \approx 5$ at. % asti, jota suuremmilla konsentraatioilla kerroksissa 1–4 tapahtuu hyppäys c_{surface} :n arvossa. Suuremmilla lämpötiloilla hyppäys on suurempi, mutta silti merkittävästi matalampi kuin c_{bulk} . Kun pintakerros tyhjenee Cr-atomeista, toisessa kerroksessa tapahtuu kompensoiva Cr-konsentraation kasvu yli bulk-konsentraation. Viidennen kerroksen c_{surface} ja c_{bulk} :n suhde lähestyy arvoa 1:1 kuten on odotettavissa siirryttäessä syvemmälle bulkkiin. Kerroksissa 1–4 c_{surface} :n arvo saturoituu alle 1:1-viivan, kun ylitetään α - α' -faasiseparaation kynnysarvo ($c_{\text{bulk}} = (6, 10 \text{ ja } 15) \text{ at. \%}$ (300, 500 ja 700) K lämpötiloissa). Tämä johtuu siitä, että Cr-atomit keskittyvät bulkissa oleviin saostumiin ja pysyvät pois pinnasta.

Kuvassa 6 on piirrokset Monte Carlo -simulaatiolla mallinnetuista Fe-Cr-seoksista eri Cr-konsentraatioilla 300 K lämpötilassa. Kuviin on piirretty vain Cr-atomit. Kuvissa nähdään suuremmilla Cr-konsentraatioilla muodostuvat Cr-saostumat. Saostumien välisessä tilassa Cr-konsentraation havaittiin olevan 6 at. %, mikä vastaa Cr:n liukoisuutta Fe:aan tässä lämpötilassa.

Pinnalla tapahtuvia monimutkaisia prosesseja voi olla vaikea seurata perinteisillä mittausmenetelmillä, jotka antavat tietoa siitä, mitä on jo tapahtunut. Näillä menetelmillä ei voi seurata pinnan rakenteen kehittymistä reaaliajassa, joten prosessien yksityiskohtia ja atomien siirtymisreittejä on vaikea tulkita. Pinnan rakenteiden aikakehityksen seuraaminen mahdollistaisi paremmin optimoitujen seosten ja valmistusmenetelmien kehittämisen. Pinnalla tapahtuvat prosessit simuloimalla pystyvään



Kuva 5. MCMD-simulaatioilla lasketut Fe-Cr-seoksen Cr:n pintakonsentraatiot pinnan kerroksissa c_{surface} eri Cr:n bulkkonsentraatioilla c_{bulk} ja eri lämpötiloissa. Musta viiva merkitsee 1:1 suhdetta c_{surface} ja c_{bulk} välillä. [6]



Kuva 6. Poikkileikkaukset simuloiduista Fe-Cr-seoksista eri Cr konsentraatioilla. Siivujen paksuus on 15 Å. Atomien värit merkitsevät niiden potentiaalienergiaa (sininen on matalin). [6]

lisäksi tarkastelemaan pinnan koostumusta ennen hapettumista ja hapettumisen alkuvaihetta.

2 Laskennallinen menetelmä

Tässä tutkielmassa esitetään Python-ohjelmointikielellä toteutettu Atomic Simulation Environment (ASE) -moduuliin (versio 3.11.0) perustuva diskreetti Monte Carlo -simulaatio Fe-Cr-Al-pinnan hapettumisesta. ASE on kehitetty mahdollisimman modulaariseksi ja helppokäyttöiseksi Python-kielen syntaksia hyödyntäen. Moduuli perustuu avoimeen lähdekoodiin, ja sitä laajennetaan jatkuvasti uusilla yhteisön kehittämillä laskennallisilla malleilla. [10]

ASE:n laskennallinen tehokkuus perustuu NumPy-moduuliin, joka määrittää n -ulotteisen taulukon, `ndarrayn`, joka on suorituskykyisempi ja muistitehokkaampi kuin Pythonin taulukot. Pythonin sisäänrakennetun taulukon kokoa voi muuttaa ja

samassa taulukossa voi olla eri tyyppisiä muuttujia, mikä tekee taulukoiden käsittelemisestä erittäin monipuolista. Tämä vaatii kuitenkin enemmän muistia, ja laskutoimitusten suorittaminen suurilla taulukoilla on hidasta. Taulukot eivät myöskään tue yleisiä matemaattisia operaatioita, kuten matriisien kertolaskua tai skalaarilla kertomista. NumPy-moduulin `ndarray` on toteutettu tietokoneen muistissa kuten C:n ja Fortranin taulukot ja sallii ainoastaan yhden tyyppisiä muuttujia ja on siksi lähes yhtä tehokas muistinkäytön ja suorituskyvyn suhteen. NumPy toteuttaa lisäksi paljon käytettyjä matemaattisia operaatioita, kuten edellä mainittujen matriisiopeeraatioiden lisäksi lineaarialgebraan ja statistiikkaan liittyviä metodeita. [11]

2.1 Simulaation periaate

ASE:n perustana on sen määrittämä `Atoms`-luokka, joka pitää muistissa atomien paikat hilassa sekä muita parametreja, kuten hilavakiot, hilan mitat ja reunaehdot. ASE sisältää myös noin 30 erilaista teoreettista mallia atomien välisten voimien ja potentiaalienergioiden laskemiseen, mutta tässä ohjelmassa käytetään yksinkertaisempaa itse tehtyä laskuria. [10]

ASE-moduulilla voidaan rakentaa monia erilaisia atomirakenteita, kuten yksittäisiä molekyyliä, nanoputkia ja atomihiloja. ASE:een on kerätty yleistä tietoa eri alkuaineista, ja se määrittää raudalle BCC-hilan hilavakiolla $2,87 \text{ \AA}$, jota käytetään tässä simulaatiossa. Simulaatiossa käsiteltävä koppi on kuutio, jonka sivun pituus on $71,75 \text{ \AA}$ ja jossa on periodiset reunaehdot X- ja Y-suunnissa. Z-suunnassa ei ole vuorovaikutusta hilan ulkopuolelle. Simulaatiossa atomit voivat vaihtaa paikkoja keskenään pinnan rakenteen optimoimiseksi, mutta vain hilassa olevat paikat ovat mahdollisia, eikä hilan geometriassa tapahdu relaksaatiota. Lisäksi tyhjää tilaa merkitään ”kemiallisella symbolilla” X.

ASE määrittää myös `NeighborList`-luokan, joka etsii hilasta lähimmät naapurit. Naapureiden etsiminen on erittäin hidas prosessi, ja siksi se tehdään vain hilaa luotaessa. Tämänkin takia hilan parametreja ei voi muokata simulaation aikana ja

atomit voivat vaihtaa paikkaa vain toisiin hilapisteisiin. BCC-hilassa lähimpiä naapureita on 8, ja ne ovat hilapisteissä $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ja $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$. Lähimpien naapureiden etsintään käytetty säde on siten neljäsosa kuutiollisen yksikkökopin avaruuslävistäjästä, eli $\frac{\sqrt{3}}{4}a$, missä a on hilavakio.

Simulaatio optimoi atomien konfiguraation Monte Carlo -algoritmin mukaisesti. Ensin algoritmissa valitaan kaksi vierekkäistä atomia, joille lasketaan potentiaalienergia E_{start} summaamalla niiden potentiaalienergiat naapureihin. Sitten atomien paikkaa vaihdetaan ja lasketaan uuden konfiguraation potentiaalienergia E_{end} ja muutos potentiaalienergiassa $\Delta E = E_{\text{end}} - E_{\text{start}}$. Vaihto hyväksytään vertaamalla funktion $P = \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ tulosta satunnaislukuun nollan ja ykkösen väliltä. Funktiossa suure kT on systeemin lämpökvantti, ja satunnaisluvun tekemiseen käytetään NumPyn `random`-moduulia. Jos energia pieneni, eli ΔE on negatiivinen, eksponenttifunktion tulos on aina suurempi kuin yksi ja vaihto hyväksytään. Jos energia kasvoi, vaihto hyväksytään eksponentiaalisesti pienenevän todennäköisyyden mukaan, jonka jyrkkyys riippuu systeemin energiasta. Toisinaan myös energian kasvaminen täytyy hyväksyä, jotta löydetään energian globaali minimi eikä ensimmäinen vastaan tuleva lokaali minimi.

Jos tämä tarkistus epäonnistuu, atomien paikat vaihdetaan takaisin. Yhden vaihdon aikana käsitellään vain muuttuneita atomeita, ettei koko hilasta tarvitse tehdä kopiota. Tämä pienentää muistin käyttöä ja parantaa suorituskykyä.

Vaihdot tapahtuvat välittömästi ilman väliaskeleita, ja siksi simulaation tapahtumia ei voi verrata todelliseen aikaskaalaan. Tässä simulaatiossa ei otettu mukaan kinetiikkaa, ja tarkastellaan vain tasapainotilanteen rakenteita.

Taulukossa 1 on esitetty simulaatioissa käytetyt potentiaalit. Ne on säädetty vastaamaan oletettuja eri alkuaineiden välisiä vuorovaikutuksia. Negatiivinen potentiaalienergia merkitsee suotuisaa sidosta ja positiivinen vähemmän suotuisaa sidosta. Metalleilla on toisiinsa saman suuruinen potentiaalienergia, mutta niillä on eri hap-

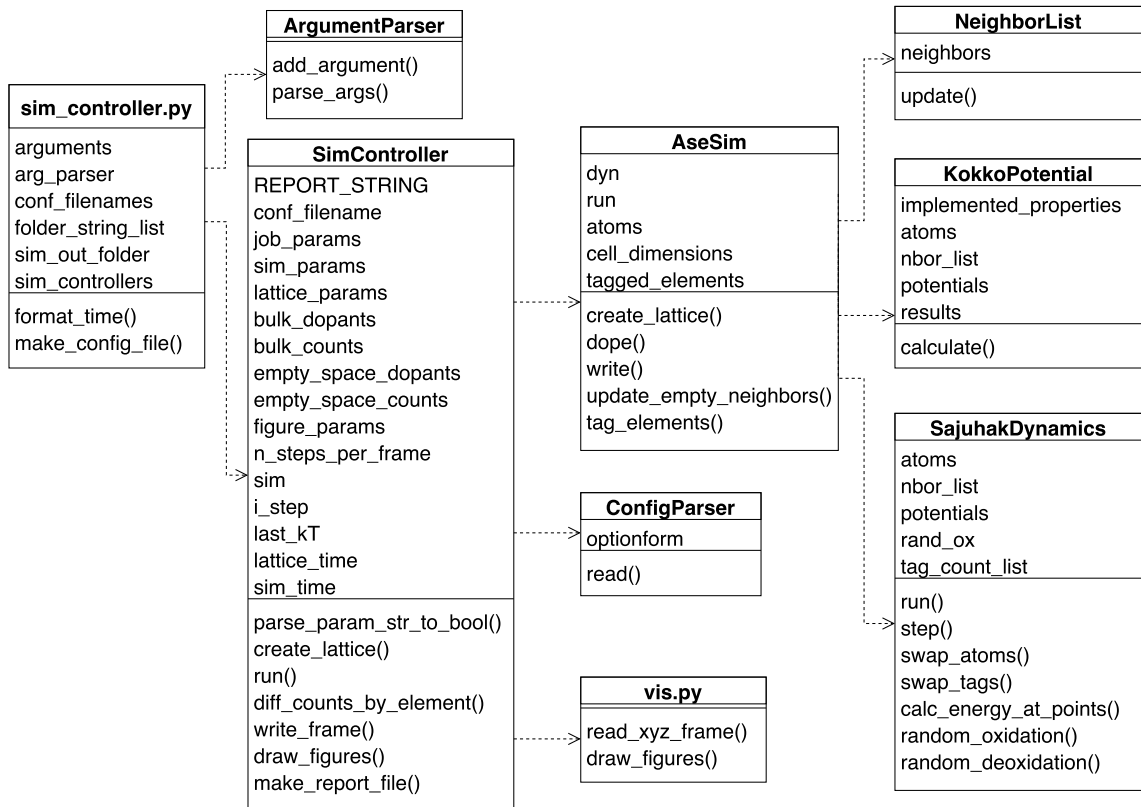
Taulukko 1. Eri atomien väliset potentiaalienergiat. Kohta Vac merkitsee vakanssia. Energioilla ei ole yksiköitä.

	Fe	Cr	Al	O	Vac
Fe	-100	-100	-100	-200	100
Cr	-100	-100	-100	-600	100
Al	-100	-100	-100	-900	100
O	-200	-600	-900	-200	100
Vac	100	100	100	100	0

piiaffiniteetit siten, että Fe:lla on pienin happiaffiniteetti, Al:lla on suurin ja Cr:n affiniteetti on näiden väliltä. Atomeilla on positiivinen potentiaalienergia vakansseihin, mikä kuvaa katkenneiden sidosten suurempaa energiaa. Potentiaalien arvoja on toisinaan vaikea optimoida, koska samoilla simulaation parametreilla voi tulla eri tuloksia (kts. kohta 3.7 *Kidevirheet hapen kerrostumisessa*). Potentiaalit ja lämpökvantti kT ovat yksiköttömiä suureita, eikä niitä voi verrata kokeellisiin arvoihin. Tämän takia potentiaalien absoluuttisilla arvoilla ei ole niin suurta merkitystä, vaan vuorovaikutuksia ohjaavat ensisijaisesti potentiaalien suhteelliset erot. Potentiaalien perusarvoksi on valittu 100 yksikköä, koska silloin kT :n vaihteluväli on 100–300.

2.2 Ohjelman luokkien kuvaus

Kuvassa 7 on esitetty ohjelman luokkakaavio. `sim_controller.py` on suoritettava ohjelma, joka alustaa simulaation ja käyttää muita luokkia. Ohjelma suoritetaan komentorivistä, ja sen toimintaa ohjataan komentoriviargumenteilla ja konfiguraatiotiedostoilla. Simulaation suorittamisen aikana hilan rakenne tallennetaan xyz-tiedostoihin konfiguraatiossa määritetyin väliajoin, ja simulaation jälkeen ohjelma piirtää simulaatiosta syvyysprofilin sekä kuvaajan energian aikariippuvuudesta ja tulostaa simulaatiosta raportin tiedostoon. Kuvassa 9 on esitetty raportti simulatiosta oletusasetuksilla. Raportissa näkyvät hilan ja simulaation parametrit, hilan



Kuva 7. Ohjelman luokkakaavio.

luomiseen ja simulaatioon käytetty aika sekä diffuusiovakiot metalleille.

2.2.1 sim_controller.py

Ohjelma luo aluksi `ArgumentParser`-luokan instanssin, joka määrittää ja lukee komentoriviargumentit. Ohjelma tulostaa tavittaessa lyhyen käyttöohjeen, joka saadaan myös argumentilla `-h`, `--help`. Ohjelma vaatii pakollisena argumentina polun (tai polut) yhteen (tai useampaan) konfiguraatiotiedostoon. Ohjelmassa on lisäksi valinnaisia argumentteja ulostulon säätämiseksi. Simulaation ulostulopolkua voidaan vaihtaa argumentilla `-o OUT`, `--out OUT`, missä `OUT` on polku. Jos ohjelma halutaan suorittaa ympäristössä, josta puuttuu graafinen käyttöliittymä, argumentti `--no_gui` piirtää kuvaajat vain tiedostoihin eikä myös ikkunaan. Argumentti `--compress` pakkaa simulaation yksittäiset ruudut zip-tiedostoon simulaation suoritamisen jälkeen. Argumentti `-d DESCRIPTION`, `--description DESCRIPTION` lisää ulostulopolkuun valinnaisen kommentin `DESCRIPTION`.

Komentoriviargumentteina annetut konfiguraatiotiedostot tallennetaan muuttujaan `conf_filenames`. Jos annetuissa konfiguraatiotiedostoissa on useampi samanniminen konfiguraatio, niistä suoritetaan vain yksi. Simulaatioille yhteinen ulostulokansio nimetään listassa `folder_string_list` olevien merkkijonojen perusteella. Siinä on oletuksena vain simulaation alkuhetki muodossa `YYYYMMDD-HH.MM.SS`, mutta siihen voidaan lisätä ylimääräinen kommentti edellä esitetyllä `--description`-argumentilla. Funktio `make_config_file()` tekee konfiguraatiotiedoston oletusasetuksilla. Esimerkki eri parametreista on esitetty kuvassa 8. Jokaista konfiguraatiotiedostoa kohti ohjelma alustaa tiedoston parametrien mukaan yhden luokan `SimController` instanssin jotka kaikki tallennetaan listaan `sim_controllers`. Yhteiseen ulostulokansioon luodaan erillinen alikansio jokaiselle suoritettavalle simulaatiolle. Alikansio nimetään konfiguraatioparametrin `job_name` mukaan.

Konfiguraation parametrilla `report_file` määrätään, tulostetaanko lopuksi raportti simulaation parametreista ja simulaatioon suorittamiseen käytetystä ajasta. Parametri `sim_type` määrittää simulaatiossa käytettävän atomeidenkäsittelyjärjestelmän. Aikaisemmin simulaatiossa käytettiin itse toteutettua järjestelmää, mutta tällä hetkellä saatavilla on vain ASE:n perustuva `ase_sim`.

2.2.2 SimController

`SimController` lukee `sim_controller.py`-ohjelman antaman konfiguraatiotiedoston, tallentaa sen parametrit erilaisiin muuttujiin ja tekee simulaation niiden perusteella. Konfiguraatiosta otetaan `[Simulation parameters]`-kohdasta lämpökvantti `kT`, vaihtojen ja ruutujen kokonaismäärät `n_exchanges` ja `n_frames` sekä satunnaisen hapettumisen käyttöönotto `rand_ox`. Satunnaista hapettumista käsitellään kohdassa 2.3 *Satunnainen hapettuminen*. Konfiguraation lukemisen jälkeen parametreja käytetään luokan `AseSim` instanssin alustamiseen, ja se tallennetaan muuttujaan `sim`.

Muuttujat `i_step` ja `last_kT` liittyvät hehkutukseen (annealing), jossa sys-

```
[Job parameters]
job_name = default
report_file = True

[Simulation parameters]
sim_type = ase_sim
kT = 200
n_exchanges = 10000
n_frames = 200
rand_ox = True

[Lattice parameters]
bounds_scale = 10
x_scale = 1
y_scale = 1
z_scale = 1
basis = Fe
empty_space = 0.5
pot_filename = potentials_normal.txt

[Bulk dopants]
Al = 0.10
Cr = 0.10

[Empty space dopants]
O = 0.00

[Figure parameters]
profile_mean_range = 50, 100
profile_anim_range = False
energy_range = True
diff_const = True
Fe = s,#e06633
Cr = o,#8a99c7
Al = ^,#bfa6a6
O = D,#ff0d0d
X = x,#000000
```

Kuva 8. Simulaation oletusasetukset.

teemin energia kT muuttuu simulaation aikana. `i_step` on nykyisen Mote Carlo -askeleen numero ruudun alussa ja `last_kT` on systeemin keskiarvoinen energia ruudun aikana, ja se tallennetaan tiedostoon tulostamista varten. `lattice_time` on hilan luomiseen kulunut aika ja `sim_time` simuloimiseen kulunut aika.

Metodi `parse_param_str_to_bool()` ottaa argumenttinaan konfiguraatietiedoston muuttujan arvona olevan merkkijonon ja muuttaa sen totuusarvoksi. Totuusarvoksi `True` tulkitaan merkkijonot `"true"`, `"t"`, `"yes"`, `"y"`, `"1"` sekä `"on"` ja totuusarvoksi `False` vastaavasti `"false"`, `"f"`, `"no"`, `"n"`, `"0"` ja `"off"`.

Metodi `create_lattice()` tekee luokan `AseSim` instanssin konfiguraation perusteella. Hila alustetaan käyttämällä tämän instanssin omaa `create_lattice()`-metodia ja bulkkiin lisätään seosaineet `dope()`-metodilla. Tässä vaiheessa merkitään myös atomeita instanssin `tag_elements()`-metodilla diffuusiovakioiden laskemista varten (kts. kohta 2.4 *Diffuusiovakiot*). Hilan luomisen jälkeen atomien lukumäärät listataan alkuaineittain muuttujiin `bulk_counts` ja `empty_space_counts` sekä hilan luomiseen käytetty aika muuttujaan `lattice_time`.

Metodi `run()` ottaa systeemin energian kT , yhden ruudun aikana suoritettavien Monte Carlo -askeleiden määrän `n_steps_per_frame` ja kutsuu `AseSim`-instanssin muuttujaa `run`. Yhden ruudun aikana suoritettavien Monte Carlo -askeleiden määrä lasketaan jakamalla niiden konfiguraatiossa määritetty kokonaismäärä tallennettavien ruutujen määrällä. Suorittamisen jälkeen metodi `write_frame()` tallentaa systeemin energian muistiin ja kutsuu `AseSim`-instanssin `write()`-komentoa ruudun tallentamiseksi tiedostoon. Metodi `diff_counts_by_elements()` listaa merkittyjen atomien vaihtojen lukumäärän diffusiovakioiden laskemiseksi.

Metodi `draw_figures()` piirtää konfiguraatietiedostossa määritetyt kuvaajat. Kuvaajien piirtämiseen käytetään Matplotlib-paketin `pyplot`-moduulia. Matplotlib on kuvaajien piirtämiseen tarkoitettu paketti [12]. Moduuli käyttää kuvaajien piirtämiseen oletuksena interaktiivista käyttöliittymää, eikä sitä pysty suorittamaan ympäristössä, josta puuttuu graafinen käyttöliittymä. `sim_controller.py`


```

default

Lattice sites: 2000
Cell dimensions: 28.70 Å x 28.70 Å x 28.70 Å
Bulk: 1100 sites
  Al: 110 (10.00%)
  Cr: 110 (10.00%)
  Fe: 880 (80.00%)
Vacuum: 900 sites
  Vac: 900 (100.00%)
Lattice created in 0s 964ms.

kT: 200
Number of exchanges: 10000
Frames: 200
Random (de)oxidation: True
Simulation took 9s 341ms.

Distances traveled by tagged atoms (average, std, min, max):
  Al: 8.25, 2.62, 2, 12
  Cr: 10.35, 2.78, 6, 17
  Fe: 8.95, 2.97, 4, 16

```

Kuva 9. Raportti simulaatiosta oletusasetuksilla. `default` on simulaation nimi.

ohjelman komentoriviargumentti `--no_gui` ottaa graafisen käyttöliittymän pois käytöstä ja mahdollistaa näin sen suorittamisen esim. supertietokoneella.

Metodi `make_report_file()` tulostaa kuvan 9 tyyppisen raportin tiedostoon. Raportissa listataan simulaatiossa käytetyn hilan hilapisteiden lukumäärä, simulaatiokopin koko ångströmeissä sekä konsentraatiot alkuaineittain simulaation alussa. Simulaation suorittamisesta luetellaan systeemin energia sekä Monte Carlo -askeleiden ja tulostettujen ruutujen lukumäärä. Hilan luomiseen ja simulaation suorittamiseen käytettävät ajat mitataan samalla kun niitä ollaan ajamassa, ja myös nämä arvot ilmoitetaan raportissa. Lopuksi raportissa on metallista merkittyjen eri alkuaineiden atomien liikkumien matkojen keskiarvo, keskihajonta sekä minimi ja maksimi.

2.2.3 AseSim

`AseSim` rakentaa hilan konfiguraatietiedoston kohtien `[Lattice parameters]`, `[Bulk dopants]` ja `[Empty space dopants]` parametrien perusteella. Luokka sisältää si-

muloitavan systeemin muuttujassa `atoms`, jonka tyyppi on ASE-moduulin `Atoms`. Varsinainen simulaatio ja Monte Carlo -algoritmi ovat muuttujassa `dyn`, jonka tyyppi on `SajuhakDynamics`.

Metodi `create_lattice()` tekee hilan. Hilan koko hilavakioissa määritetään konfiguraation parametrilla `bounds_scale`, ja hilaa voidaan skaalata eri suunnissa parametreilla `x_scale`, `y_scale` ja `z_scale`. Luodun simulaatiokopin koko tallennetaan muuttujaan `cell_dimensions` raporttia varten. Muuttujan tyyppi on kolmen muuttujan lista x-, y- ja z-suunnissa. Simulaatiokoppi täytetään atomeilla joiden kemiallinen symboli on parametri `basis`. Atomeita korvataan tyhjää tilaa merkitsevillä symboleilla "X" parametrin `empty_space` määräämä osa z-suunnassa ylhäältä lukien. Metodi `dope()` lisää hilaan konfiguraation kohdissa `[Bulk dopants]` ja `[Empty space dopants]` määritetyt seosaineet. Seosaineita lisätään satunnaisesti bulkin atomeita korvaamalla kunnes haluttu konsentraatio on saavutettu. Metodi erottaa bulkin ja tyhjän tilan hilapisteet toisistaan muuttujaan `basis` tallennetun bulkin atomien kemiallisen symbolin perusteella. Näissä simulaatioissa seostettavan bulkin muodostaa rauta "Fe". Metodi `update_empty_neighbors()` laskee tyhjien naapureiden määrän. Tätä käytetään erottamaan vakanssit ja pinnan yläpuolinen tyhjä tila toisistaan. Metodi `tag_elements()` merkitsee 20 atomia jokaista alkuainetta kohti uniikilla numerolla diffuusiovakioiden laskemiseksi.

Metodi `write()` tallentaa systeemin nykyisen tilan xyz-tiedostoon. Kuvassa 10 on ote tiedostosta oletusasetuksilla. Ensimmäisellä rivillä on simulaatiossa olevien hilapisteiden lukumäärä ja toisella rivillä on kommenttirivi, jossa on extxyz- eli laajennetun xyz -formaatin mukaisesti lisätietoja simulaatiosta. Normaalissa xyz-tiedostossa listataan jokaisella rivillä vain atomin kemiallinen symboli ja sen sijainti x-, y- ja z-suunnissa, mutta laajennetussa xyz-formaatissa voidaan tiedostoon tallentaa yksityiskohtaisempia tietoja hilasta ja atomeista. `Lattice` on merkkijono jossa ovat hilan kantavektorit, joiden ei siis tarvitse olla x-, y- ja z-akselien suuntaisia. `Properties` määrittää jokaisesta atomista annettavat tiedot. Ensin annetaan tie-

```

2000
Lattice="28.7 0.0 0.0 0.0 28.7 0.0 0.0 0.0 28.7" Properties=species:S:1:pos:R:3:empty_nbors:I:1:Z:I:1:tags:I:1
Fe 0.00000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Fe 1.43500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Fe 2.87000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Fe 4.30500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Fe 5.74000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Fe 7.17500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Fe 8.61000000 0.00000000 0.00000000 0 26 56
Fe 10.04500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Fe 11.48000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Fe 12.91500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Fe 14.35000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Cr 15.78500000 1.43500000 1.43500000 0 24 0
Fe 17.22000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Fe 18.65500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Cr 20.09000000 0.00000000 0.00000000 0 24 0
Fe 21.52500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Fe 22.96000000 0.00000000 0.00000000 0 26 0
Fe 24.39500000 1.43500000 1.43500000 0 26 0
Cr 25.83000000 0.00000000 0.00000000 0 24 0
Cr 27.26500000 1.43500000 1.43500000 0 24 0
.
.
.

```

Kuva 10. Ote xyz-tiedostosta, joka on saatu oletusasetuksilla suoritetusta simulatiosta.

don nimi, sitten sen tyyppi ja sarakkeiden määrä. Esimerksi **species** on merkkijono S (string) ja sen pituus on 1 sarake. **pos** on reaaliluku R (real), ja siinä on 3 saraketta. Muut tiedot ovat **empty_neighbors**, joka on tyhjänä olevien naapureiden lukumäärä, Z on atomin järjesysluku ja **tags** diffuusiovakioiden laskemista varten atomille annettu uniikki numero.

2.2.4 SajuhakDynamics

SajuhakDynamics sisältää varsinaisen Monte Carlo -algoritmin. Algoritmi käsittelee muuttujassa **atoms** olevia atomeita. Muuttujassa säilytetään viite samaan muisti-paikkaan kuin instanssin luoneen AseSim-luokan muuttujassa **atoms**, mikä säästää muistia. Myös muuttuja **nbors_list** viittaa AseSim-luokan muuttujaan **nbors_list**. Muuttuja **potentials** sisältää alkuaineiden väliset potentiaalit.

Metodi **run()** suorittaa tietyn määrän Monte Carlo -algoritmin askeleita **step()** tietyllä systeemin energialla **kT**. Metodi **swap_atoms()** vaihtaa kahden atomin paikkaa. Jos vaihto onnistuu, vaihdetaan myös atomien uniikkeja merkkejä metodilla **swap_tags()** diffuusiovakoiden laskemiseksi. Metodi **calc_energy_at_points()** laskee lokaalin energian kahden atomin lähinaapureiden perusteella. Kun kaksi ato-

mia vaihdetaan, vain niiden lähinaapureiden potentiaalienergia muuttuu. Metodit `random_oxidation()` ja `random_deoxidation()` suorittavat satunnaisen hapettumisen (kts. kohta 2.3 *Satunnainen hapettuminen*).

2.2.5 KokkoPotential

`KokkoPotential` sisältää ASE-laskurin kokonaisenergian laskemiseen. Se on ASE-luokan `Calculator` alaluokka, ja lista suureista, joiden arvot se laskee, on muutujassa `implemented_properties`. Tämän simulaation tapauksessa lasketaan vain kokonaisenergia ”energy”. Metodi `calculate()` laskee systeemin kokonaisenergian summaamalla jokaisessa hilapisteessä olevan atomin potentiaalienergian naapureihin.

2.2.6 vis.py

`vis.py` sisältää funktioita kuvaajien piirtämiseen. Konfiguraatiotiedosto määrittää, mitkä kuvaajat piirretään ja mitä ruutuväliä käsitellään. Kuvan 8 konfiguraatiodoston kohdassa `[Figure parameters]` on esimerkki siitä, miten eri alkuaineiden symbolit ja värit määritetään pilkuilla erotettuina. Mahdollisia kuvaajia ovat konsentraatioiden syvyysprofiili `profile_mean`, animaatio profilin aikakehityksestä `profile_anim`, energian riippuvuus ajasta `energy` sekä diffuusiovakiot metalleille `diff_const`. Eri kuvaajien datankeruuvälit määritetään totuusarvolla ’true’ tai ’false’, jolloin kerätään kaikki tai ei mitään, antamalla ensimmäinen ja viimeinen kerättävä ruutu tai antamalla ensimmäinen ruutu, josta kerätään loppuun asti. Metodi `read_xyz_frame` lukee atomit xyz-tiedostosta. Metodi lukee jokaisen atomin kohdalta sen kemiallisen symbolin, sijainnin ja tyhjien naapureiden lukumäärän.

2.3 Satunnainen hapettuminen

Pinnan hapettamiseksi sen yllä olevaan tyhjään tilaan tarvitaan happiatomeita. Bulkista tehdään seos korvaamalla Fe-atomeita satunnaisesti, kunnes saavutetaan halu-

tut konsentraatiot. Saman menetelmän voisi ajatella toimivan myös tyhjässä tilassa esittämään kaasumuodossa olevaa happea. Tämä tuottaa kuitenkin selvän ongelman: jos kaikki happiatomit laitetaan tyhjään tilaan pinnan yläpuolelle simulaation alussa eikä niiden määrää muuteta, niiden tiheys pienenee merkittävästi simulaation edetessä kun ne kiinnittyvät pintaan. Tarpeeksi pitkälle simulaatiota ajettaessa ne loppuvat kokonaan, eivätkä simulaation olosuhteet enää vastaa alkuperäisiä. Happiatomit kiinnittyvät lisäksi toisiinsa ja jäävät paikoilleen tyhjään tilaan, koska simulaatio ei mallinna kaasun painetta.

Oikeasti kaasulomuodossa oleva happi on ilmassa molekyyleinä, jotka törmäilevät toisiinsa ja ympäristöönsä. Molekyylit osuvat joskus pintaan ja joskus hajoavat, jolloin happiatomit voivat hapettaa pinnan. Bulkin Monte Carlo -algoritmin ja kaasun molekyylidynamiikan yhdistäminen olisi kuitenkin huomattava haaste. Tässä simulaatiossa tätä vuorovaikutusta mallinnetaan lisäämällä happiatomeita satunnaisesti. Jos pinnan atomi yrittää vaihtaa paikkaa tyhjän hilapisteen kanssa, voidaan ajatella, että toisinaan tyhjässä hilapisteesä saattaakin olla kaasumaisesta hapesta dissosioitunut happiatomi. Tyhjään paikkaan lisätään happiatomi todennäköisyydellä $\exp\left(-\frac{E_{\text{diss}}}{kT}\right)$, missä E_{diss} on happimolekyylin dissosiaatioenergia ja kT on systeemin energia. Vastaavasti happiatomit voivat toisinaan myös assosioitua takaisin happimolekyyleiksi. Jos happiatomi yrittää vaihtaa paikkaa tyhjän paikan kanssa, happiatomi poistetaan simulaatiosta todennäköisyydellä $\exp\left(-\frac{E_{\text{ass}}}{kT}\right)$, missä E_{ass} on happimolekyylin assosiaatioenergia.

Tyhjät paikat erotetaan bulkissa olevista vakansseista niiden lähinaapureiden perusteella; jos tyhjällä paikalla on tyhjiä naapureita kuusi tai enemmän, sen oletetaan olevan yhteydessä ympäröivään ilmaan ja vuorovaikutus happimolekyylien kanssa on mahdollinen. Tyhjien naapureiden määrä valittiin Ovitossa (Open Visualization Tool, kts. kohta 3 *Tulokset ja parametrien vetäily*) tehtyjen analyysien perusteella.

2.4 Diffuusiovakiot

Simulaatiosta oli tarkoitus analysoida alkuaineiden diffusiovakiot. Diffuusiovakiot kuvaavat atomien liikkuvuuksia ja ne saattavat antaa tietoa alkuaineiden vuorovaikutuksista. Koska simulaatiossa vaihdot tapahtuvat välittömästi ja yksitellen, ei niitä voi kuitenkaan verrata kokeellisiin arvoihin. Niistä voisi silti olla hyötyä eri alkuaineiden ominaisuuksien vertailussa.

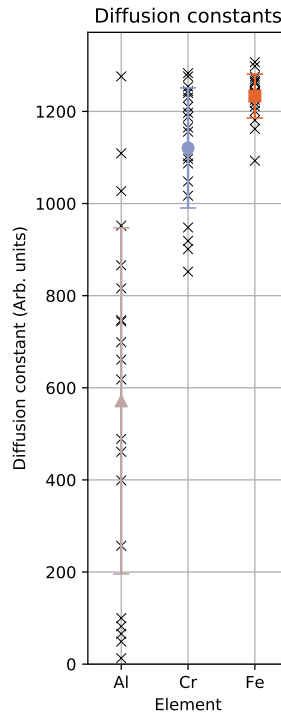
Kaikkien simulaatiossa olevien atomien liikkeiden seuraaminen kasvattaisi laskentatehovaatimuksia huomattavasti, ja siksi simulaation alussa merkitään 20 atomia jokaista alkuainetta kohti uniikilla indeksillä ykkösestä alkaen. Simulaation aikana pidetään muistissa lista, jossa on vaihtojen lukumäärä jokaista merkittyä atomia kohti. Simulaation loputtua merkittyjen atomien tekemien vaihtojen määrä piirretään kuvaajaan ja vaihdoista lasketaan keskiarvo ja keskihajonta.

Kuvassa 11 on esitetty Fe-10Cr-20Al-simulaation diffusiovakiot metalleille. Diffusiovakioissa on paljon hajontaa, koska atomit käyttäytyvät pääosin kahdella eri tavalla: osa atomeista kiinnittyy happiatomeihin eikä niiden energia voi enää pienentyä; muut atomit liikkuvat koko simulaation ajan bulkin alueella, jossa metalliatomeilla on identtinen potentiaali jokaista muuta metallia kohtaan.

Hajonnasta huolimatta kuvaajassa nähdään eroja seoksen eri metalliatomien välillä; rauta-atomit pysyvät liikkeessä, alumiinilla esiintyy täysin pysähtyneitä atomeita ja kromiatomien liikkuvuus on tältä väliltä. Simulaatiosta saaduilla diffusiovakioilla voisi siten olla vastaavuus metalliatomien happiaffiniteetteihin. Happi “sitiioi” metalliatomin oksidimuotoon, josta ainoastaan suuremman happiaffiniteetin metalliatomi voi sen vapauttaa liikkuvaksi.

3 Tulokset ja parametrien vertailu

Simulaatiokoppi on kuutio, jonka sivun pituus on 71,75 Å. Kopissa on 31 250 hilaipistettä, joista puolet on aluksi täytetty rauta-atomeilla. Rautaan lisätään seosai-



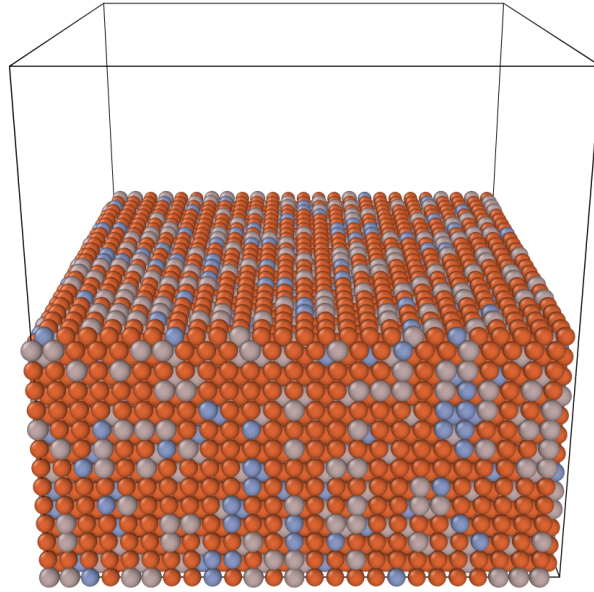
Kuva 11. Fe-10Cr-20Al-simulaation diffuusiovakiot metalleille.

neiksi 10 at.% Cr ja 20 at.% Al. Ohjelma tallentaa simulaation aikana systeemin atomit animaationa xyz-tiedostoihin, joiden määrä on on annettu konfiguraatiossa. Tiedostot voidaan lukea Open Visualization Tool (Ovito) -ohjelmalla. Ovitolla voidaan tarkastella animaatiota simulaation etenemisestä sekä analysoida systeemin rakennetta ottamalla siitä poikkileikkaus [13].

Kuvassa 12 on esitetty Ovitolla tehdyt piirrokset simulaation alkuvaiheesta sekä $2 \cdot 10^7$ Monte Carlo -askeleen jälkeen. Askeleiden simuloimiseen kului 17 min 29 s. Kuviin on kirjoitettu ei-tyhjien hilapisteiden määrä (Atoms), Monte Carlo -algoritmin vaihdoissa käytetty lämpökvantti (kT), systeemin yhteenlaskettu potentiaalienergia (Energy) sekä animaatiosta näytettävä ruutu (Frame). Jokaista animaation ruutua kohti suoritetaan 10^5 Monte Carlo -askelta.

Alku- ja lopputilanteen kuvia vertaamalla havaitaan, että systeemin potentiaalienergia laskee huomattavasti. Tämä johtuu rakenteen lähestymisestä termodynaa-

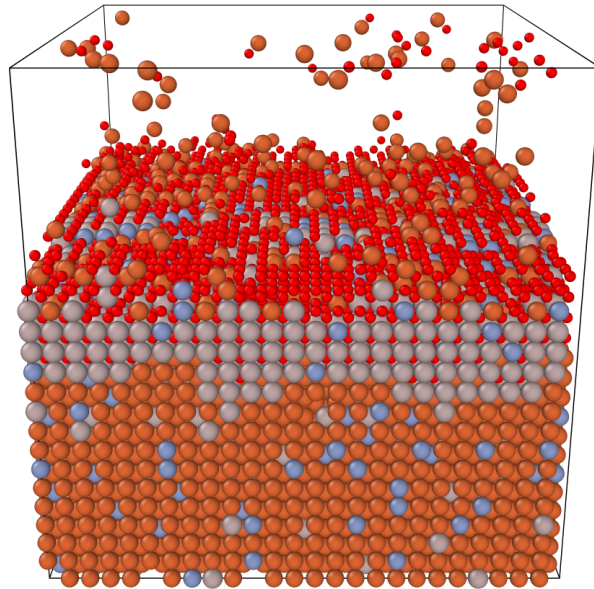
Atoms: 16250
 kT: 200
 Energy: -12000000.0



Frame 0

(a) Simulaation alkutilanne.

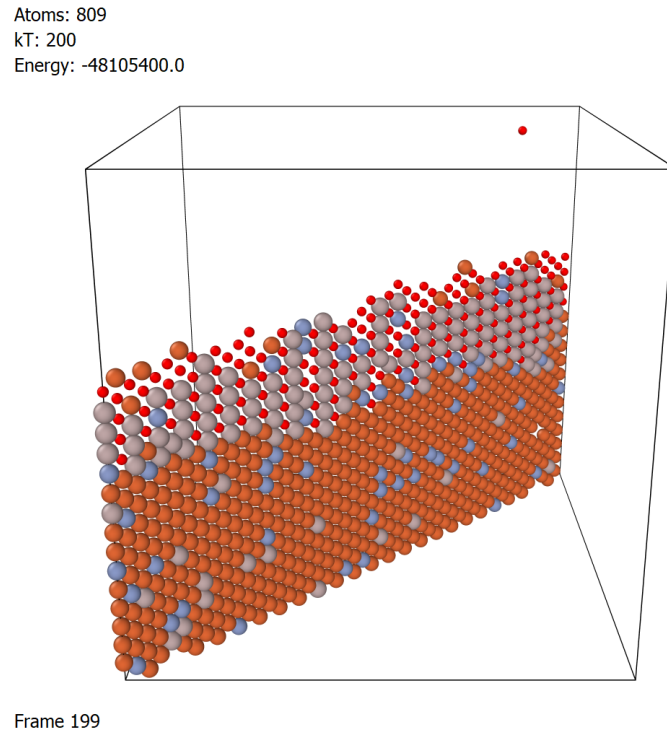
Atoms: 20550
 kT: 200
 Energy: -48105400.0



Frame 199

(b) Simulaatio $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen.

Kuva 12. Fe₁₀Cr₂₀Al-simulaation rakenne eri tilanteissa 31250 hilapisteen simulaa-
 tiossa. Oranssit atomit ovat rauta-atomeita, siniset atomit kromiatomeita, harmaat
 atomit alumiiniatomeita ja punaiset atomit happiatomeita.

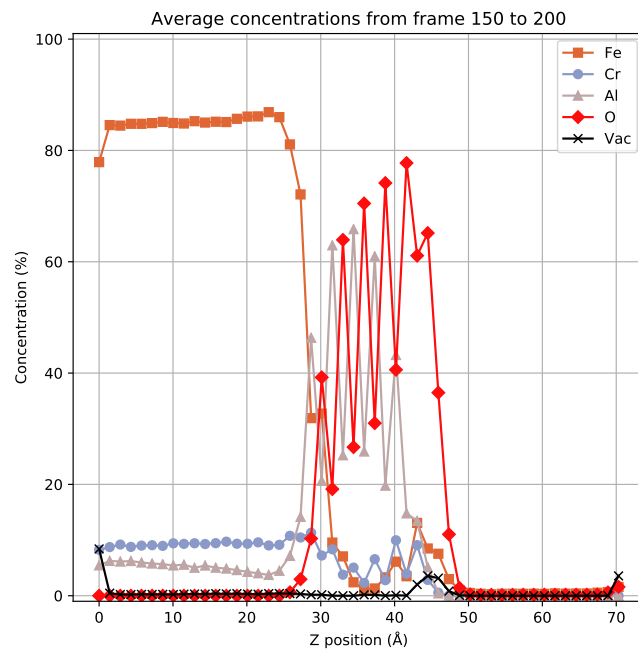


Kuva 13. Poikkileikkaus Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen.

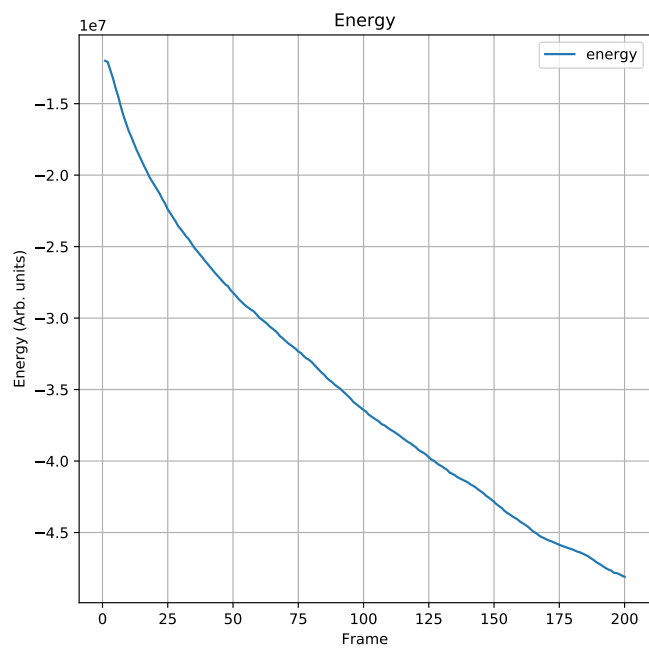
mista perustilaa mutta myös hilaan lisätyistä happiatomeista, joiden potentiaalienergia metalleihin on erittäin negatiivinen. Lopputilanteessa nähdään Al-atomien konsentraation kasvu lähellä pintaa, ja kuvassa 13 on poikkileikkaus simulaatiosta, josta se nähdään selkeämmin.

Kuvassa 14 on 50 viimeisen ruudun ajalta keskiarvoistettu syvyysprofiili simulaatiosta. Profilissa havaitaan tyhjennysalue kohdassa $30 \text{ \AA} - 45 \text{ \AA}$, jossa on alumiinioksidia ja vähemmän rauta- ja kromiatomeita. Bulkissa Cr-konsentraatio on korkeampi ja Al-konsentraatio malatampi.

Kuvassa 15 on systeemin energian aikariippuvuus. Energian laskeminen hidastuu simulaation aikana, mutta se pienenee vielä $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen. Energia pienenee, koska happea lisätään koppiin loputtomasti, eikä simulaatiossa saavuteta vielä tasapainotilaa.



Kuva 14. Keskiarvoistettu syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta.



Kuva 15. Energian aikariippuvuus Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta.

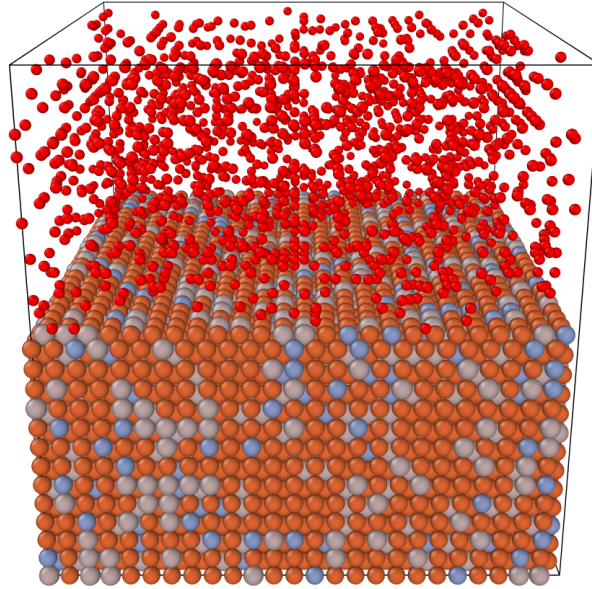
3.1 Satunnaisen hapettumisen vaikutus

Kuvassa 16 on esitetty Fe-10Cr-20Al-simulaatio, jossa on aluksi 10 at. % happiatomeita tyhjässä tilassa eikä simulaation aikana käytetty satunnaista hapettumista. Satunnaista hapettumista käyttävään Fe-10Cr-20Al-simulaatioon verrattuna (kts. kuva 14 s. 26) oksidikerros on merkittävästi ohuempi, ja tyhjässä tilassa olevat happiatomit kiinnittyvät toisiinsa. Oikeasti happiatomien tulisi muodostaa kaksiatomisia molekyylejä, jotka liikkuvat vapaasti tyhjässä tilassa. Simulaation yksinkertaisuuden vuoksi tämä ei ole kuitenkaan mahdollista, koska atomit voivat liikkua vain hilapisteissä. Muissa simulaatioissa on käytetty satunnaista hapettumista mallintamaan molekulaarista happea (kts. kohta 2.3 *Satunnainen hapettuminen*).

3.2 Simulaation pituuden vaikutus

Monte-Carlo-algoritmi optimoi atomirakennetta tekemällä satunnaisia muutoksia systeemiin siten, että ne ovat ensisijaisesti lähempänä termodynaamista perustilaa. Tämän takia mitä enemmän muutoksia tehdään, sitä paremmin rakenne vastaa perustilaa. Näissä simulaatioissa systeemin energia pienenee vielä $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen. Kuvassa 17 on poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta 10^8 askeleen jälkeen. Askeleiden simuloimiseen kului 1 h 21 min, eli n. 5 kertaa kauemmin 5 kertaa pitempään simulaatioon. Bulk on tyhjentynyt lähes täysin seosaineista, ja alumiinioksidikerroksen päälle muodostuu kerros, jossa on enimmäkseen happiatomeita mutta myös seoksen metalleja. Simulaation aikana ei muodostu tasalaatuista alumiinioksidikerrosta kuten kokeellisesti mitatussa aikakehityksessä havaittiin (kts. kuva 4, s. 6). Happiatomeita näyttää tulevan loputtomasti, ja tässä tulee ilmi satunnaisen hapettumisen haittapuoli. Systeemin energia pienenee edelleen kun happiatomeita tulee lisää eikä tasapainoa saavuteta kun happiatomeita tulee enemmän kuin niitä poistuu. Lopputuloksesta saattaa kuitenkin olla mahdollista saada paremmin todellisuutta vastaava säätämällä hapettumisen dissosiaatioenergiaa ΔE_{diss}

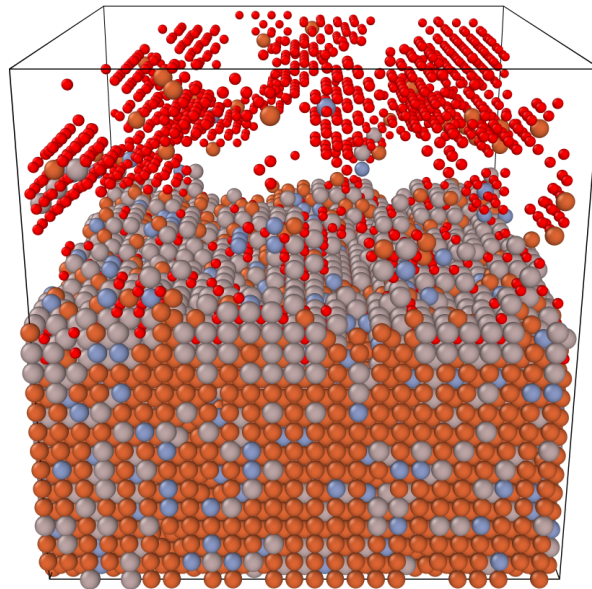
Atoms: 17750
 kT: 200
 Energy: -10363400.0



Frame 0

(a) Simulaation alkutilanne.

Atoms: 17750
 kT: 200
 Energy: -18301200.0



Frame 199

(b) Simulaatio $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen.

Kuva 16. Fe-10Cr-20Al-simulaatio, jossa on aluksi 10 at. % happiatomeita tyhjässä tilassa eikä satunnaista hapettumista käytetä.

ja assosiaatioenergiaa ΔE_{ass} siten, että saavutetaan tasapaino hapen määrässä.

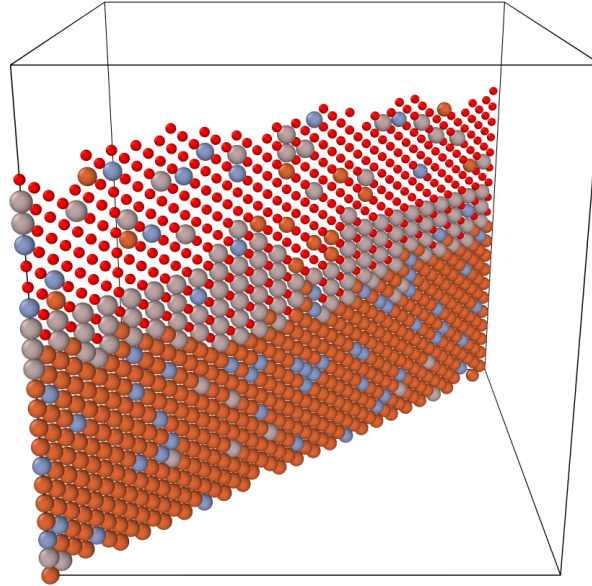
3.3 Simulaatiokopin koon vaikutus

Bulk on pintaan verrattuna ääretön, joten suuremmalla simulaatiokopilla päästään lähemmäksi todellisuutta vastaavaa systeemiä. Seosatomit saattavat loppua liian pienestä simulaatiokopista. Kuvassa 18 on poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta, jossa kopin sivun pituus on 86,10 Å edellisten simulaatioiden 71,75 Å sijaan. Kopissa on tällöin 54000 hilapistettä, mikä on 72,80 % enemmän. Bulkissa on tällöin enemmän seosatomeita jotka voivat siirtyä pintaan, mutta kuvasta nähdään, ettei oksidikerroksesta tule silti yhtä paksu kuin Fe-10Cr-20Al-simulaatiossa (kts. kuva 14 s. 26). Suurempi tilavuus vaatiikin enemmän suoritettavia simulaatioaskeleita saman tilanteen saavuttamiseksi. Simulaatiossa kesti kuitenkin jo 62,54 % kauemmin simuloida sama määrä askeleita kuin pienemmällä määrällä hilapisteitä, koska käsiteltiin suurempia taulukoita. Simulaatiokopin koon kasvattaminen lisää siis laskennan vaativuutta nopeasti, mutta se on väistämätöntä jos halutaan tarkempia tuloksia.

3.4 Konsentraatioiden vaikutus

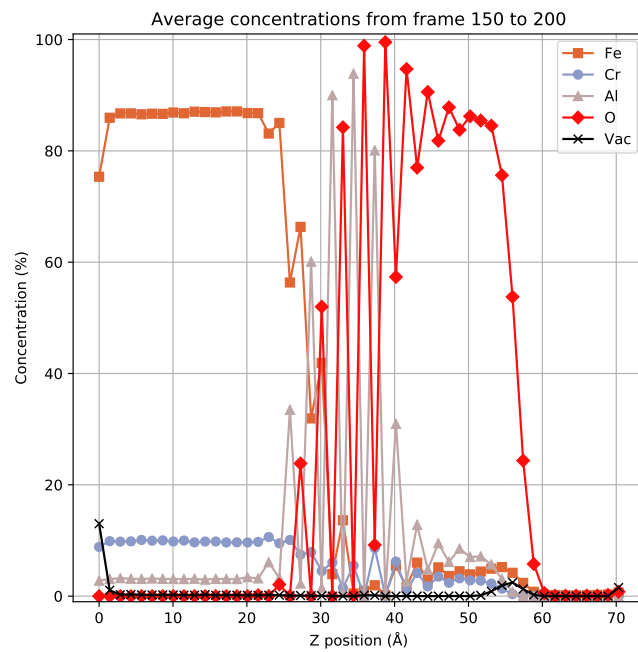
Kokeellisissa mittauksissa käytettävien näytteiden konsentraatiot ovat 10 at. % Cr:lle ja 10 at. % Al:lle, mutta kasvatin Al-atomien konsentraatiota, koska ajattelin, että simulaatio mallintaa aluetta niin lähellä pintaa, että bulk-konsentraatioita ei voi käyttää. Kuvassa 19 on poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-10Al-simulaatiosta, ja siinä tyhjennysalue ei ole yhtä selkeä kuin Fe-10Cr-20Al-simulaatiossa (kts. kuva 14 s. 26). Al-atomeita ei yksinkertaisesti ole tarpeeksi muodostamaan suojaavaa alumiinioksidikerrosta.

Atoms: 1011
 kT: 200
 Energy: -56555200.0



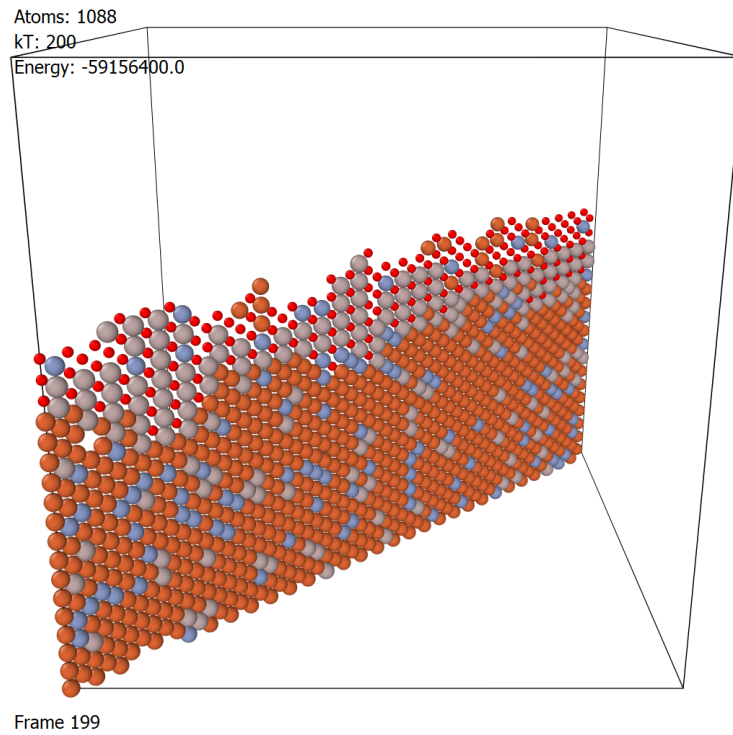
Frame 199

(a) Poikkileikkaus.

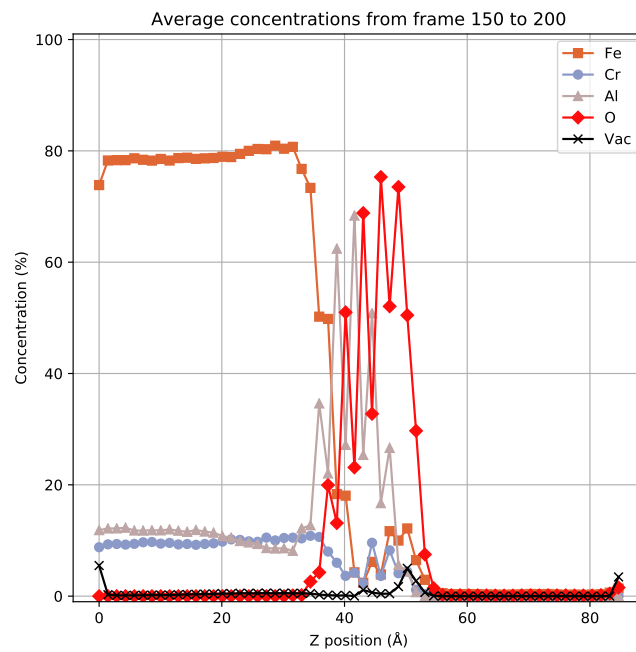


(b) Syvyysprofiili.

Kuva 17. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta 10^8 askeleen jälkeen.



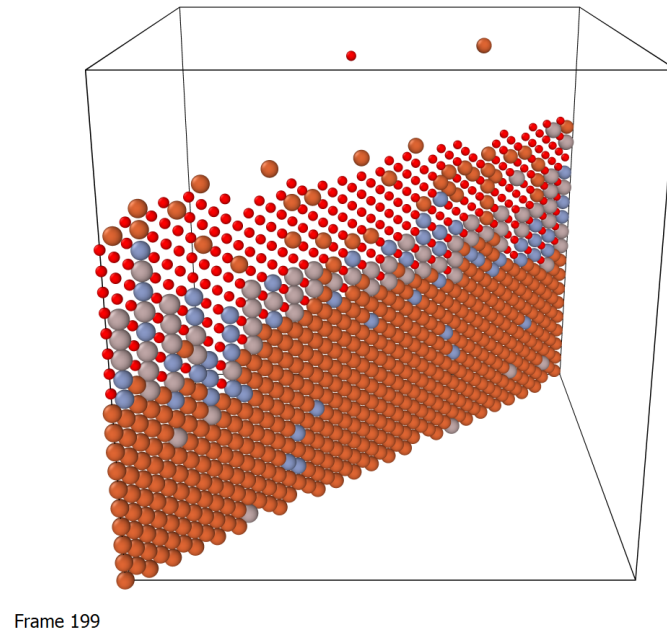
(a) Poikkileikkaus.



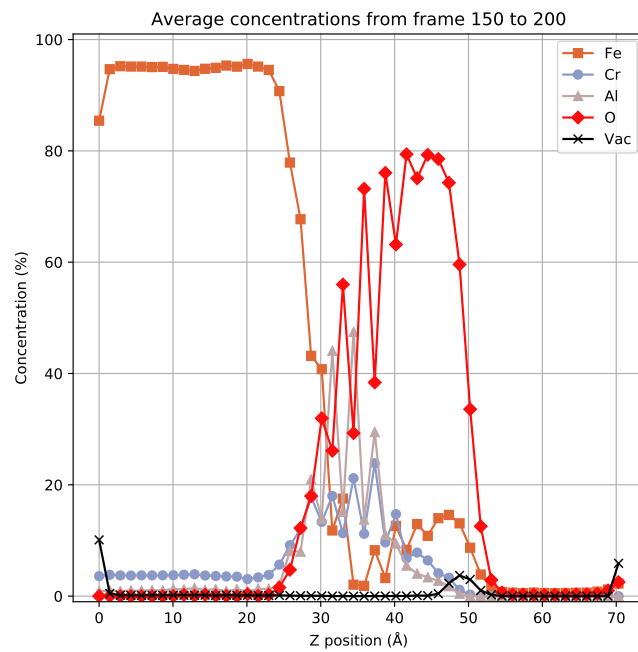
(b) Syvyysprofiili.

Kuva 18. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta, jossa sivun pituus on 30 hilavakiota.

Atoms: 917
 kT: 200
 Energy: -44286200.0



(a) Poikkileikkaus.



(b) Syvyysprofiili.

Kuva 19. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-10Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen.

Taulukko 2. Eri atomien väliset heikot potentiaalit. Kohta Vac merkitsee vakanssia. Potentiaaleilla ei ole yksikköä. Vertaa taulukon 1 potentiaaleihin.

	Fe	Cr	Al	O	Vac
Fe	-100	-100	-100	0	100
Cr	-100	-100	-100	-200	100
Al	-100	-100	-100	-400	100
O	0	-200	-400	-100	100
Vac	100	100	100	100	0

3.5 Fe-20Al

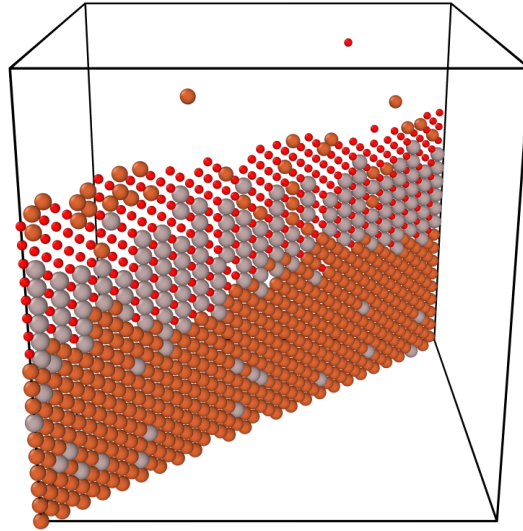
Fe-10Cr-20Al-seoksessa Cr sitoo vähemmän happea kuin Al, mutta kokeellisten mitausten perusteella kromin vaikutuksesta suurempi määrä alumiinia hakeutuu pintaan ja alumiinioksidikerroksesta tulee siten paksumpi kuin ilman kromia. Kuvassa 20 on poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-20Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen. Fe-10Cr-20Al-simulaatioon verrattuna (kts. kuva 14 s. 26) alumiinioksidikerros on jopa paksumpi toisin kuin kokeellisissa tuloksissa, mutta oksidikerroksen päälle tulee enemmän rauta-atomeita. Kolmannen alkuaineen vaikutuksen ilmenemiseksi saateen siis tarvita simulaatiosta puuttuvia atomien välisiä vuorovaikutuksia, kuten alkuaineiden magneettisia ominaisuuksia [14].

3.6 Potentiaalien vaikutus

3.6.1 Happiaffiniteetti

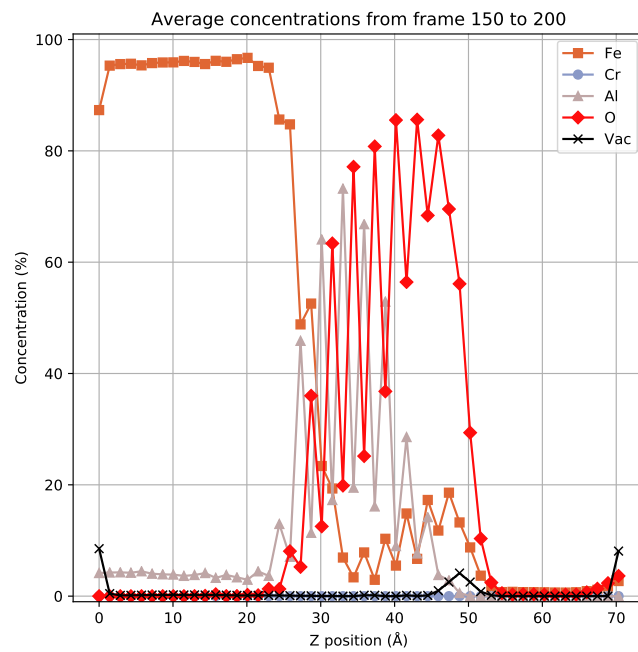
Happiaffiniteetin vaikutusta tutkittiin säätämällä eri metallialkuaineiden happiaffiniteetin suhteellisia suuruuksia. Taulukossa 2 on matalat potentiaalit, joissa metallihappi-potentiaalien suhteelliset erot ovat pienemmät. Kuvassa 21 on poikkileikkaus ja syvyysprofiili simulaatiosta, jossa on käytetty näitä potentiaaleja. Normaaaleilla potentiaaleilla suoritettuun simulaatioon verrattuna (kuva 14, s. 26) alumiinioksidikerros on ohuempi ja sen päällä on kerros happiatomeita.

Atoms: 906
 kT: 200
 Energy: -50965000.0



Frame 199

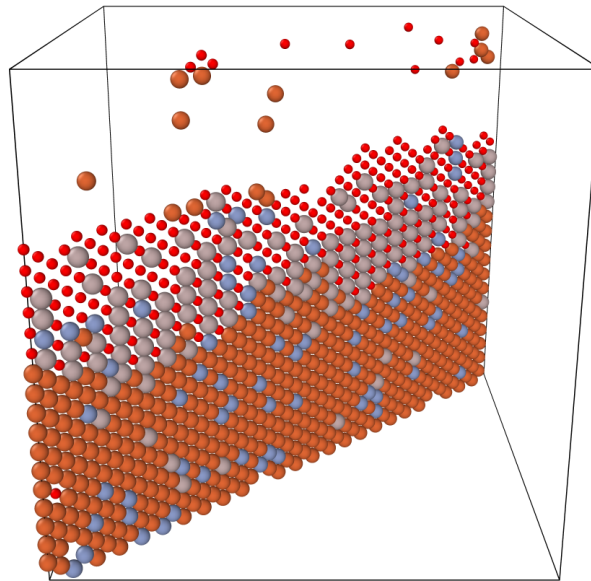
(a) Poikkileikkaus.



(b) Syvyysprofiili.

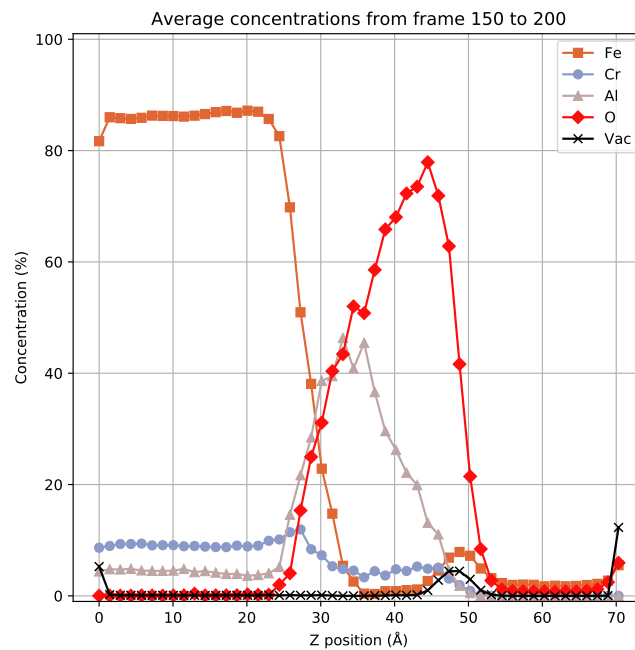
Kuva 20. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-20Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen.

Atoms: 895
 kT: 200
 Energy: -28397400.0



Frame 199

(a) Poikkileikkaus.



(b) Syvyysprofiili.

Kuva 21. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen, kun käytössä on taulukon 2 mukaiset matalat potentiaalit. Vertaa kuvaan 14 (s. 26).

3.6.2 O-O-potentiaali

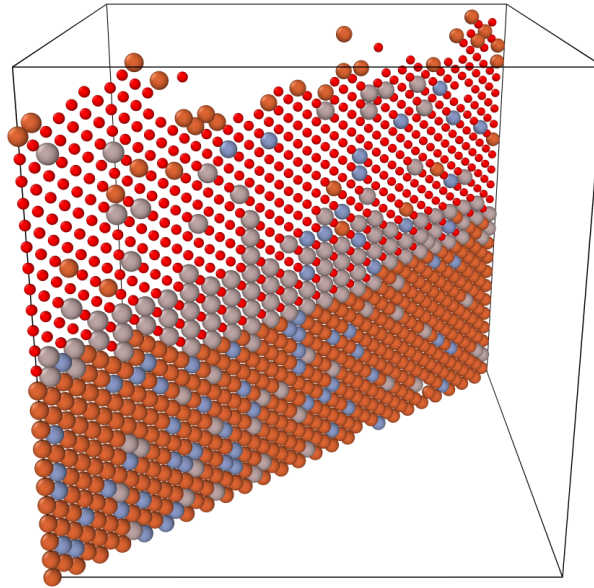
Seuraavaksi olivat käytössä samat atomien väliset potentiaalit kuin taulukossa 1, mutta O-O-potentiaalina käytettiin nollapotentiaalia ja erittäin negatiivista potentiaalia (-400 yksikköä). Kuvassa 22 on syvyysprofiili simulaatiosta, jossa O-O-potentiaali on erittäin negatiivinen ja kuvassa 23 nolla. Kun potentiaali on negatiivinen, pintaan sitoutui huomattavasti enemmän happiatomeita. Parhaat tulokset tulivat taulukon 1 potentiaaleja käyttämällä, kun O-O-potentiaali on verrattavissa metallien välisiin potentiaaleihin. Kun O-O-potentiaali on nolla, oksidikerroksesta tulee yhtä ohut kuin Fe-10Cr-10Al-simulaatiossa.

3.7 Kidevirheet hapen kerrostumisessa

Happi sijoittuu alumiinin kanssa joka toiseen hilapaikkaan, koska se maksimoi Al-O-sidosten määrän ja minimoi siten potentiaalienergian. Jos happi täyttää kokonaisen kerroksen hilassa, nämä atomit eivät enää vaihda paikkoja muiden kanssa ja systeemin potentiaalienergian lasku loppuu. Jos hilassa on kidevirheitä ja erilaisia domaineja, energia laskee alhaisempaan arvoon, kun atomit pääsevät liikkumaan raerajoja pitkin. Oksidikerroksesta tulee myös selvästi paksumpi.

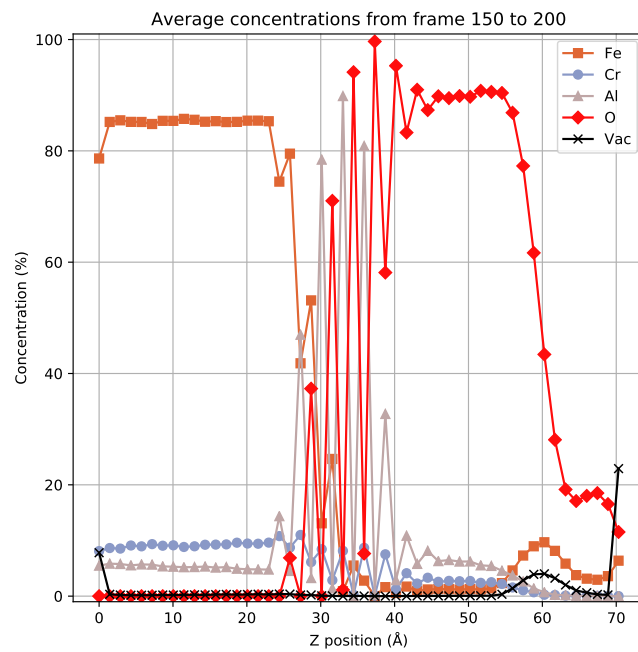
Kuvissa 24a ja 24b on kahden eri simulaation kokonaisenergia ajan funktiona. Simulaatioissa käytettiin samoja parametreja, mutta seosaineet oltiin sijoitettu satunnaisesti bulkkiin, joten alkutilanteet eivät olleet täysin samat. Simulaatiossa A energian minimiarvo on $-4,7 \cdot 10^{-7}$ ja simulaatiossa B vastaavasti $-3,2 \cdot 10^{-7}$. Molemmissa simulaatioissa energia laskee ensin samalla tavalla, mutta simulaatiossa B energian laskeminen päättyy ruudun 50 ($50 \cdot 10^5$ Monte Carlo -askeleen) jälkeen. Kuvassa 24c on syvyysprofiili simulaatiosta A $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen ja kuvassa 24d syvyysprofiili simulaatiosta B ruudussa 50. Simulaatiossa B alumiini ja happi ovat joka toisessa atomikerroksessa, jolloin profiiliin muodostuu selkeästi erottuvia vaihteluita konsentraatioissa, ja energian laskemisen päättymishetkellä happiatomit

Atoms: 1145
 kT: 200
 Energy: -73418600.0



Frame 199

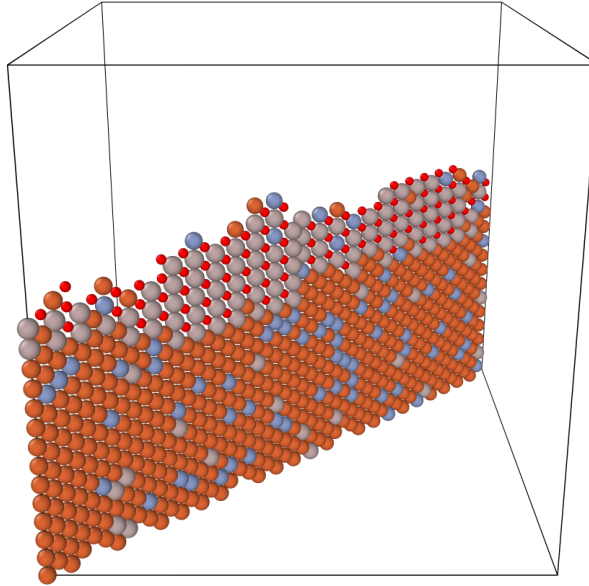
(a) Poikkileikkaus.



(b) Syvyysprofiili.

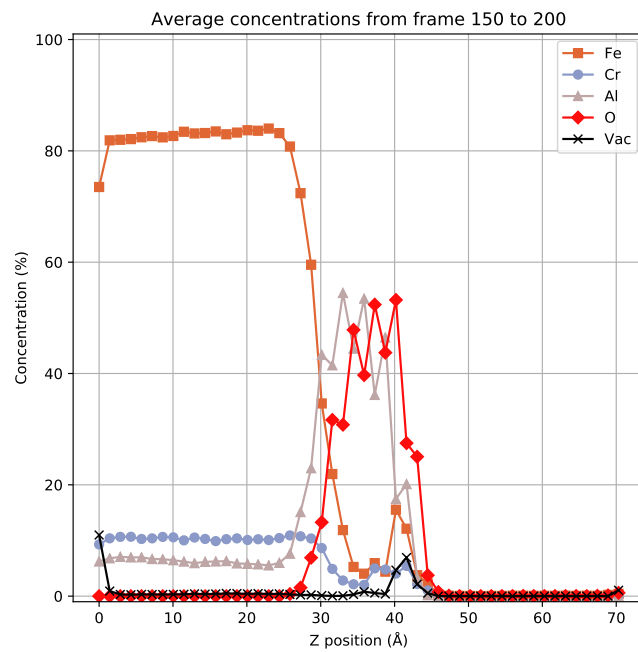
Kuva 22. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen, kun O-O-potentiaali on erittäin negatiivinen.

Atoms: 747
 kT: 200
 Energy: -39037400.0



Frame 199

(a) Poikkileikkaus.



(b) Syvyysprofiili.

Kuva 23. Poikkileikkaus ja syvyysprofiili Fe-10Cr-20Al-simulaatiosta $2 \cdot 10^7$ askeleen jälkeen, kun O-O-potentiaali on nolla.

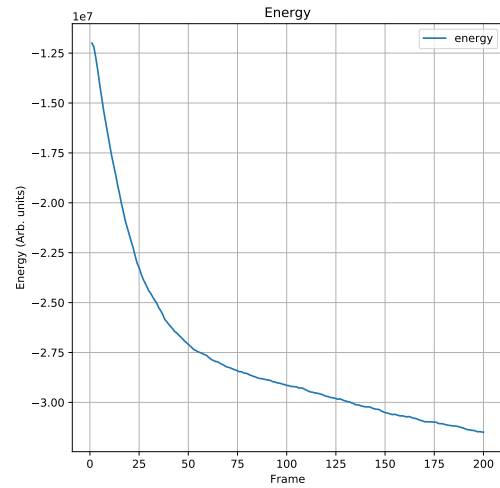
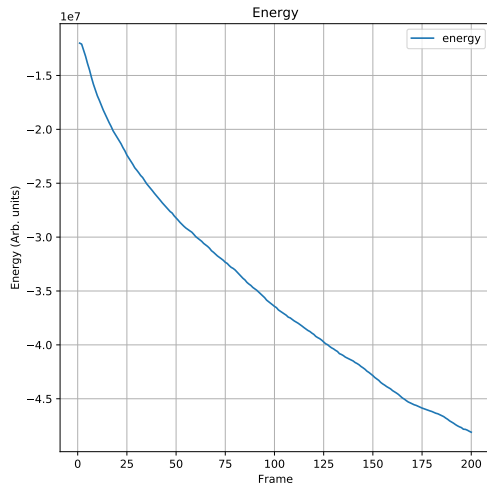
täyttivät kokonaisen atomikerroksen. Simulaation A profiilissa vaihtelut eivät ole niin suuria, koska sen rakenteessa on useita eri domaineja. Kuvissa 25 ja 26 on esitetty poikkileikkaukset näistä simulaatioista. Simulaatiosta A on merkitty raerajat kuvaan 25 ja simulaatiosta B katkeamaton happiatomikerros kuvaan 26. Kun energian laskeminen päättyi, alumiinioksidikerrosten muodostuminen päättyi myös. O-O-potentiaalin syventäminen edisti erilaisten domainien muodostumista ja ehkäisi siten energian laskun pysähtymistä.

4 Parannusmahdollisuuksia

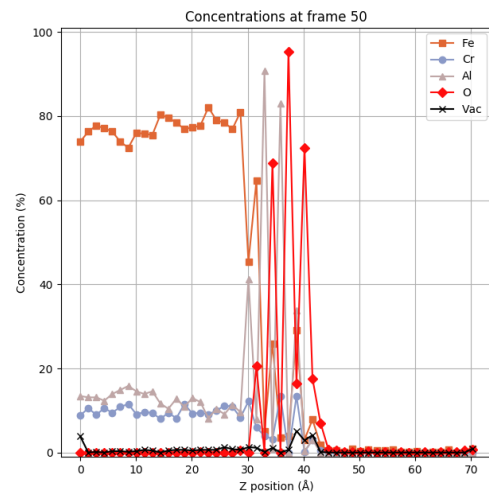
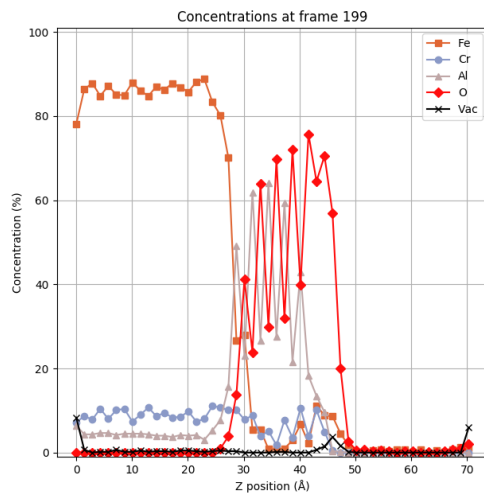
Näillä metallioksideilla ei ole hilarakennetta, joten pinnan tulisi olla amorfinen. Simulaation tehokkuus perustuu kuitenkin hilan symmetrioihin. Katsottaessa kuvia 25 ja 26 (s. 41 ja 42) yksi tulkinta voisi olla, että happi hakeutuu metalliatomien välitiloihin. Simulaatio voisikin mallintaa amorfista oksidikerrosta siirtämällä happiatomit erilliseen hilaan bcc-hilan välitiloihin. Suurempi määrä hilapisteitä tarkoittaa suurempaa resoluutiota ja tarkempaa vastaavuutta amorfiseen materiaaliin. Jos hapen annettaisiin olla välitiloissa, atomit voisivat mahdollisesti myös liikkua vapaammin ja happi pääsisi syvemmälle pintaan. Bulk-hilan ja välitilojen välinen vuorovaikutus monimutkaistaisi kuitenkin simulaatiota merkittävästi.

Happiatomit sopivat Fe BCC -hilassa tetraedraalisiin välitiloihin [15], joita on kuusi hilapisteissä $(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{2}, 0)$, $(0, -\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$, $(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{4})$, $(0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, -\frac{1}{2}, 0)$ ja $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{4}, 0)$. Kuvassa 27 on piirros happiatomien sijoittumisesta näihin välitiloihin. Kuvassa näkyy myös happi- ja rauta-atomien kokoero. Tällä hetkellä simulaatiossa happiatomit vaihtavat paikka bcc-hilan atomien kanssa, joten happi-metallidoksista tulee aivan liian pitkiä koska rakennetta ei relaksoida.

Hapen loppuminen ilmasta korjattiin satunnaisella hapettumisella, mutta myös bulkista saattavat loppua Al- ja Cr-atomit kun ne siirtyvät pintaan hapettumaan. Suurempi simulaatiokoppi saattaa parantaa tilannetta, mutta silloin simulaatio käyt-



(a) Energian aikakehitys simulaatiossa A. (b) Energian aikakehitys simulaatiossa B.

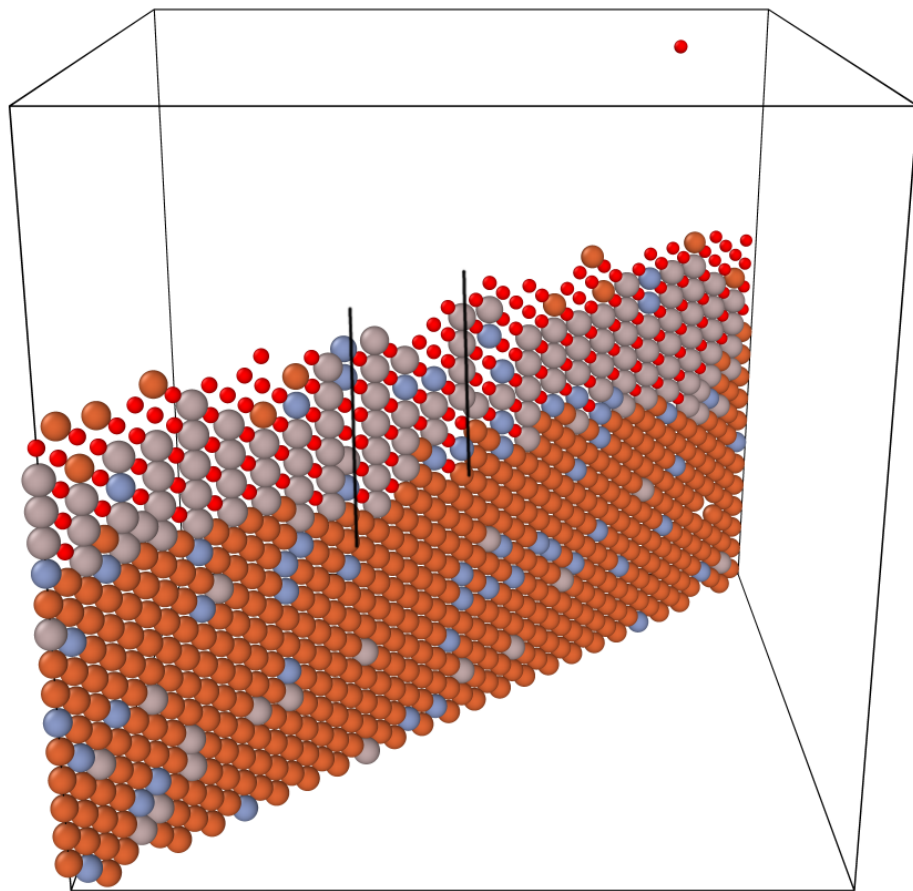


(c) Syvyysprofili simulaatiosta A.

(d) Syvyysprofili simulaatiosta B.

Kuva 24. Energiat ja syvyysprofiilit simulaatioista A ja B. Simulaatiossa A energian laskeminen jatkui koko simulaation ajan. Simulaatiossa B energian laskeminen päättyi, kun se saavutti syvyysprofilissa d olevan konfiguraation, jossa on yksi kolonainen kerros happiatomeita.

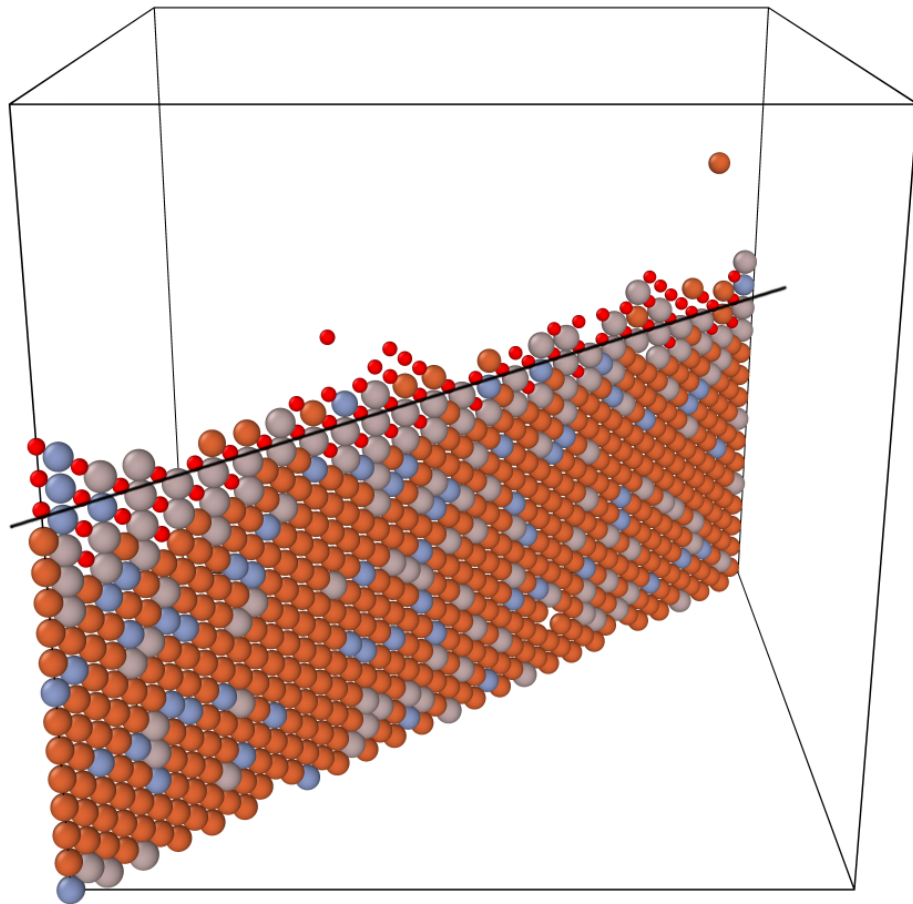
Atoms: 809
kT: 200
Energy: -48105400.0



Frame 199

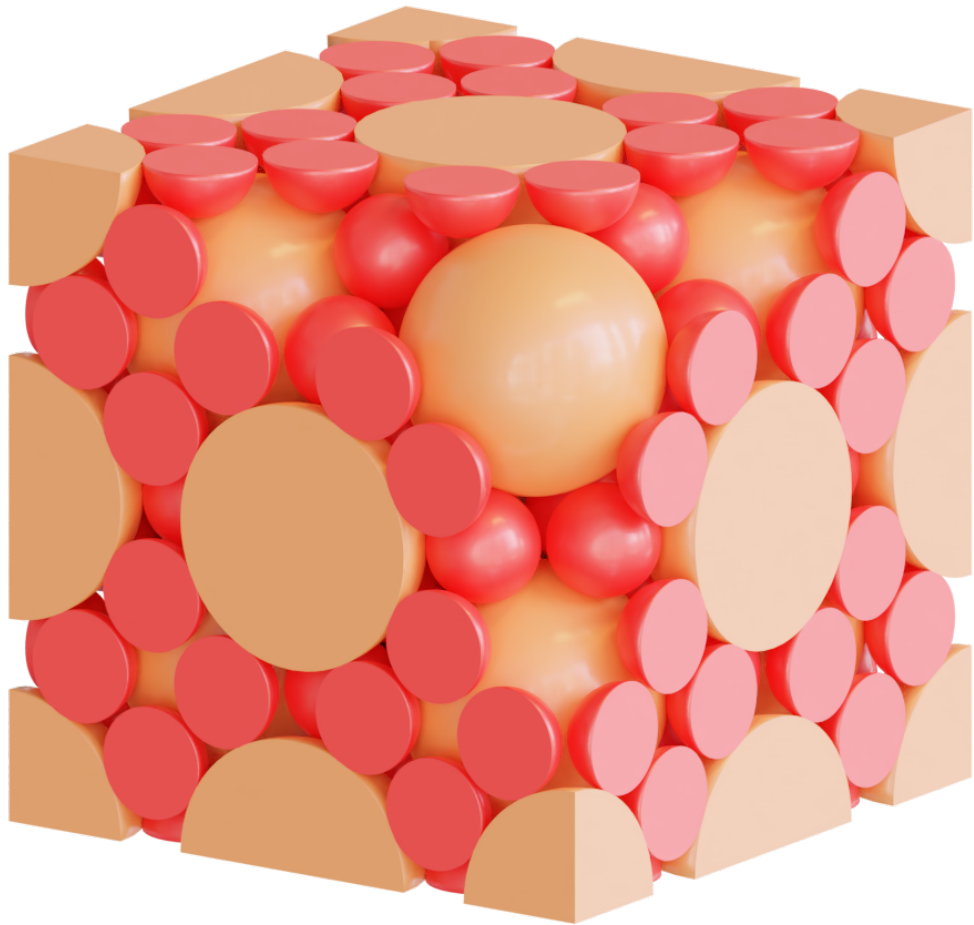
Kuva 25. Poikkileikkaus simulaatiosta, jossa energia laski pitempään. Mustat pystyviivat merkitsevät domainien raerajoja.

Atoms: 719
kT: 200
Energy: -27180400.0



Frame 50

Kuva 26. Poikkileikkaus simulaatiosta, jossa energian laskeminen päättyi. Musta viiva merkitsee katkeamatonta happiatomikerrosta. Alumiinioksidikerros ei tämän ruudun jälkeen kasvanut enää merkittävästi.



Kuva 27. Kovapallomalli happiatomeista (punaiset pallot) BCC-hilassa olevien rauta-atomien (oranssit pallot) tetraedraalisissa välitiloissa. Hilasta on poistettu atomeita kuvan selkeyttämiseksi.

tää enemmän laskentaresursseja ja välimuistia ja lisäksi simuloitavien askeleiden määrää täytyy lisätä. Yksi vaihtoehto simulaatiokopin koon kasvattamiselle voisi olla lisätä pohjimmaiseen kerrokseen seosatomeita siten, että niiden konsentraatio tässä kerroksessa pysyy vakiona, tai pitää pohjimmaisessa kerroksessa olevat atomit muuttumattomina ja kopioida atomeita kun vaihtoja tehdään pohjasta ylempään kerrokseen. Tällöin simulaatiokoppiin olisi loputon lähde atomeita kuten äärettömässä bulkissa olisi. Kokeellisten syvyysprofiilien integroiminen on osoittanut, että atomit saattavat siirtyä pintaan erittäin syvältä bulkista [16].

Myös potentiaaleissa on parannettavaa, ja niistä voisi tulla todennukaisempia käyttämällä kvanttimekaanisia laskelmia. Potentiaalien tulisi riippua atomien koordinaatioluvusta. Myös eri alkuaineiden magneettiset ominaisuudet vaikuttavat seoksen komponenttien väliseen vuorovaikutukseen [14].

5 Lopputulokset

Tässä tutkielmassa on osoitettu, että Python-ohjelmointikielellä on mahdollista tehdä käytännöllinen atomisimulaatio. Simulaatio ei välttämättä vastaa todellisuutta, mutta sillä saadaan kokeellisiin menetelmiin verrattavissa olevia lopputuloksia. Yksinkertaisuudesta huolimatta simulaatiossa on jo paljon säädettäviä parametreja. Simulaation heikoin kohta ovat atomien väliset potentiaalit ja hapen dissosiaatio- ja assosiaatioenergiat, mutta parametreja säätämällä simulaatioista voisi saada paremmin todellisuutta vastaavan. Simulaatiokopin koon ja Monte Carlo -askeleiden määrän lisääminen kasvattaa laskentatehovaatimuksia nopeasti, mutta ne ovat silti käytännöllisissä rajoissa NumPy-moduulin toteuttaman `ndarray:n` ansiosta. Tämän lisäksi Pythonilla ja ASE-moduulilla tehty simulaatio on modulaarinen, ja sitä voidaan tarvittaessa laajentaa haluttuun suuntaan. Ohjelman koodi on nähtävissä Internetissä osoitteessa https://gitlab.utu.fi/sajuhak/oxidation_sim.

Viitteet

- [1] G. Wranglen, *An introduction to corrosion and protection of metals* (Chapman a. Hall, Lontoo, 1985).
- [2] L. Vitos *et al.*, kirjassa *Alloy Steel: Properties and Use*, toimittanut E. V. Morales (InTech, verkkojulkaisu, 2011), s. 3–28.
- [3] E. Airiskallio *et al.*, Corrosion Science **52**, 3394 (2010).
- [4] S. Andersson, Investigation of oxidation composition in Fe10Al and Fe10Cr10Al with DualEELS electron microscopy, 2014.
- [5] J. Engkvist, T. M. Grehk, U. Bexell ja M. Olsson, Surface and Coatings Technology **203**, 2845 (2009).
- [6] A. Kuronen *et al.*, Physical Review B **92**, 214113 (2015).
- [7] K. J. Millman ja M. Aivazis, Computing in Science & Engineering **13**, 9 (2011).
- [8] Y. Niu *et al.*, Corrosion Science **50**, 345 (2008).
- [9] M. Palm, Intermetallics **13**, 1286 (2005).
- [10] A. Hjorth Larsen *et al.*, Journal of Physics: Condensed Matter **29**, 273002 (2017).
- [11] S. van der Walt, S. C. Colbert ja G. Varoquaux, Computing in Science & Engineering **13**, 22 (2011).
- [12] J. D. Hunter, Computing in Science & Engineering **9**, 90 (2007).
- [13] A. Stukowski, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **18**, 15012 (2010).
- [14] E. Airiskallio *et al.*, Computational Materials Science **92**, 135 (2014).

- [15] M. Vairavel, B. Sundaravel ja B. Panigrahi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **383**, 47 (2016).
- [16] K. Kokko (julkaisematon).